

Desarrollo e integración de modelos mecanísticos de proceso para la evaluación de odorantes y GEI de una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas

Fabio Carrera Chapela

Departamento de Enxeñaría Química
Escola Técnica Superior de Enxeñaría

Santiago de Compostela

Enero, 2017



D. FABIO CARRERA CHAPELA, estudiante del Programa de Doctorado en Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad de Santiago de Compostela,

EXPONE:

Que presenta esta memoria de investigación titulada DESARROLLO E INTEGRACIÓN DE MODELOS MECANÍSTICOS DE PROCESO PARA LA EVALUACIÓN DE ODO- RANTES Y GEI DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES URBANAS como Tesis de Doctorado para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química por la Universidad de Santiago de Compostela.

Santiago de Compostela, a 19 de Enero de 2017.

Firmado:

Fabio Carrera Chapela



Prof. Dr. D. JOSÉ ANTONIO SOUTO GONZÁLEZ,

Prof. Dr. D. ROLANDO CHAMY MAGGI,

como Directores de la tesis titulada:

DESARROLLO E INTEGRACIÓN DE MODELOS MECANÍSTICOS DE PROCESO
PARA LA EVALUACIÓN DE ODORANTES Y GEI DE UNA PLANTA DE TRATA-
MIENTO DE AGUAS RESIDUALES URBANAS

Por la presente **DECLARAMOS:**

Que la tesis presentada por Don FABIO CARRERA CHAPELA es idónea para ser presentada, de acuerdo al artículo 41 del Reglamento de Estudios de Doctorado, por la modalidad de compendio de ARTÍCULOS, en los que el doctorando tuvo participación de peso en la investigación y su contribución fue decisiva para llevar a cabo este trabajo.

Y que está en conocimiento de los coautores, tanto doctores como no doctores, participantes en los artículos, que ninguno de los trabajos reunidos en esta tesis serán presentados por ninguno de ellos en otra tesis de Doctorado, lo que firmamos bajo nuestra responsabilidad.

Santiago de Compostela, a 19 de Enero de 2017.

José Antonio Souto González

Rolando Chamy Maggi





En memoria de Gonzalo.



Agradecimientos

Citando a Isaac Newton “*La unidad es la variedad, y la variedad en la unidad es la ley suprema del universo*”. Es por ello que este trabajo reúne el trabajo de interminables horas de cafés, reuniones y demás divagaciones con multitud de personas que han estado a mi lado durante su desarrollo.

En primer lugar agradecer todo el apoyo y paciencia por parte de mis padres, mi hermana y Nicole que tuvieron en todo momento. A mis directores Jose Antonio y Rolando por el apoyo y guía proporcionados, al grupo de Biotecnología Ambiental de la Escuela de Ingeniería Bioquímica de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso y al equipo de INRIA Chile por todas las horas de trabajo compartidas.

Mención especial para Gonzalo, quien inicialmente me enroló en esta aventura y que dejó huella indeleble tanto profesional como personal.

Por último a CONICYT por el financiamiento proporcionado para parte del desarrollo de la tesis bajo la beca PAI 781413011.

Fabio



Listado de publicaciones

Artículos principales

Carrera-Chapela, F., Donoso-Bravo, A., Souto, J. A., Ruiz-Filippi, G. 2014. Modeling the Odor Generation in WWTP: An Integrated Approach Review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(6). **Q2**

Carrera-Chapela, F., Donoso-Bravo, A., Jeison, D., Díaz, I., Gonzalez, J. A., Ruiz-Filippi, G. 2016. Development, identification and validation of a mathematical model of anaerobic digestion of sewage sludge focusing on H₂S formation and transfer. *Biochemical Engineering Journal*, 112, 13–19. **Q1**

Carrera-Chapela, F., Donoso-Bravo, A., González, J. A. 2016. Air Emissions from a Sludge Thickener : Dynamic Data for Air Quality Models. *Chemical Engineering Transactions*, 54, 151–156. **Q2**

Otros artículos

Cartelle, D., Vellón, J. M., Rodríguez, A., Valiño, D., González, J.A., **Carrera-Chapela, F.** 2016. PrOlor : a Modelling Approach for Environmental Odor Forecast. *Chemical Engineering Transactions*, 54, 229–234.

Donoso-Bravo, A., Ruiz-Filippi, G., **Carrera-Chapela, F.** 2014. Optimization in biogas processes production . The importance of global sensitivity analysis , optimization procedure and uncertainty analysis, *Engineering Optimization IV - Proceedings of the 4th International Conference on Engineering Optimization, ENGOPT 2014*, 669–674.

Dios, M., Moran, M., **Carrera, F.**, Pombo, C., Souto, J. A., Casares, J. J. 2014. PRTRval: a software tool for the validation of E-PRTR emissions data Agustin Diaz and Aurora Saez. *International Journal of Environment and Pollution*, 55, 22–30.

Dios, M., Moran, M., **Carrera, F.**, Souto, J. A., Casares, J. J., Díaz, A., Macho, M. L. 2012. Evaluation of the E-PRTR emissions inventory: The Galician case. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 157, 237–247.

Registro de propiedad intelectual

Souto, J.A., Casares, J.J., **Carrera, F.**, Moran, M., Dios, M., Pombo, C. PRTRval: Herramienta de apoyo a la validación. SC 117, 14. 25/04/2014.

Comunicaciones a congresos

Carrera-Chapela, F., Ruiz-Filippi, G., Gonzalez, JA, Yarwood, G., Johnson, J. WRF surface and upper air validation over central Chile during La Niña - El Niño transition. *17th International conference on harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes*, 9-12 May 2016, Budapest, Hungary.

Carrera-Chapela, F., Donoso-Bravo, A, González, JA, Ruiz-Filippi, G. Proper exploitation of sensitivity analysis for a good modelling practice in anaerobic digestion. *XIV World Anaerobic Conference*, 15-18 Noviembre 2015, Viña del Mar, Chile.

Sáez, L, **Carrera-Chapela, F.**, Calvo, J., Hernández, D, Lazo, A. Modelación de olores y odorantes mediante el modelo de penacho gaussiano. Estudio de caso planta de tratamiento de aguas residuales del roble de puntarenas, Costa Rica. *XXIX Congreso Centroamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental*. 25-27 Noviembre 2015, Managua, Nicaragua.

Carrera-Chapela, F., Donoso-Bravo, A., Diaz, I., Jeison, D., Souto, J.A., Ruiz-Filippi, G. A Mathematical Model Of Anaerobic Digestion Of Sewage Sludge Focusing On H₂S Formation And Transfer. *XI Latin American Symposium AD*, La Habana, Cuba.

Carrera-Chapela, F., Torrico, A., Donoso-Bravo, A., Osses, A., González, J.A., Ramirez, H., Ruiz-Filippi, G., Biomodelo Dinámico de Espesamiento de Lodos Anaerobio. *XVI*

Congreso Latinoamericano de Control Automático. Cancún Quintana Roo, México, 14 al 17 de octubre de 2014.

Donoso-Bravo, A., **Carrera-Chapela, F.**, Ruiz-Filippi, G. Optimization in biogas processes production. The importance of global sensitivity analysis, optimization procedure and uncertainty analysis. *EngOpt2014 - 4th International Conference on Engineering Optimization*, Lisboa, Portugal. September 8-11, 2014.

Carrera-Chapela, F., Donoso-Bravo, A., Ruiz-Filippi, G. Modificación del modelo AM2 incluyendo la hidrólisis y sulfato reducción para modelar la dispersión del olor generado por el sulfuro de hidrógeno en PTAS. *XX AIDIS Chile*, 2013.





Índice general

Nomenclatura	1
Resumen	5
Summary	9
Objetivos	13
1. Introducción	15
1.1. Legislación aplicable a la problemática de los malos olores	17
1.2. Transporte de contaminantes en la atmósfera	18
1.3. Estimación de las emisiones olorosas procedentes de EDARs	22
2. Gestión y modelización de olores en EDARs	25
2.1. Teoría del olor	26
2.2. Generación de olores en EDARs	28
2.3. Medición y estimación del olor	30
2.3.1. Nariz electrónica: Medición automática del olor	31
2.3.2. Estimación del olor	32
2.4. Modelización del potencial de producción de olor en unidades de proceso EDARs	34
2.4.1. Reactor de lodos activos	34
2.4.2. Digestión anaerobia	34
2.4.3. Tanques de sedimentación y espesamiento	35
2.5. Modelización integrada de procesos	36
2.6. Modelos atmosféricos y de dispersión	37
3. Modelización de la generación de compuestos odorantes en condiciones anaerobias	41
3.1. Metodología	43
3.1.1. Consideraciones y suposiciones del modelo	43

3.1.2. Modelo biológico	47
3.1.3. Implementación y aplicación del modelo	49
3.1.4. Datos experimentales	54
3.2. Resultados y discusión	54
4. Modelo de emisiones atmosféricas de sulfuro de hidrógeno durante la etapa de espesamiento de lodo	59
4.1. Metodología	61
4.1.1. Modelo dinámico mecanístico de emisiones para un espesador de lodos	61
4.1.2. Modelo biológico anaerobio	66
4.1.3. Optimización de los parámetros del modelo	67
4.2. Resultados	68
Conclusiones	71
Conclusions	73



Anexos

- A. Modeling the odor generation in WWTP: an integrated approach review 83
- B. Development, identification and validation of a mathematical model of anaerobic digestion of sewage sludge focusing on H_2S formation and transfer 85
- C. Air emissions from a sludge thickener: dynamic data for air quality models 87





Nomenclatura

Mayúsculas

$A_{i,j}$	—	Parámetro de actividad del proceso i responsable de la emisión del contaminante j .
ADM1	—	Anaerobic Digestion Model 1.
ASM2	—	Aerobic Sludge Model 2.
AGVs	—	Ácidos grasos volátiles.
B	—	Concentración molar de bicarbonato.
BNRM1	—	Biological Nutrient Removal Model 1.
C_{OU}	—	Concentración de olor de acuerdo a la norma UNE-EN 13725.
C_i	—	Concentración química de la especie i .
C_l	—	Concentración másica de un compuesto en fase líquida.
C_l^*	—	Concentración másica de un compuesto en equilibrio en fase líquida.
C_g	—	Concentración másica de un compuesto en fase gaseosa.
C_g^*	—	Concentración másica de un compuesto en equilibrio en fase gaseosa.
COVs	—	Compuestos orgánicos volátiles.
DMS	—	Dimetil sulfuro.
D	—	Tasa de dilución.
DQO	—	Demanda química de oxígeno.
EDAR	—	Estación Depuradora de Aguas Residuales.
EDO	—	Ecuación diferencial ordinaria.
EDP	—	Ecuación en derivadas parciales.
$E_{i,j}$	—	Flujo másico o tasa de emisión de la especie contaminante i debida al proceso j .
$FE_{i,j}$	—	Factor de emisión de la especie contaminante i para el proceso j .
F	—	Operador correspondiente a la función transformada de Fourier.
FIM	—	Matriz de información de Fishes (Fisher Information Matrix).
FE	—	Factor de emisión.
GSA	—	Siglas en inglés de análisis de sensibilidad global.

J	—	Matriz Jacobiana de una función.
J_{LS}	—	Función objetivo de mínimos cuadrados normalizada.
$J_{s,i}$	—	Flujo volumétrico de sedimentación por unidad de área.
H	—	Constante de Henry.
H^Θ	—	Constante de Henry en condiciones estándar.
H^+	—	Concentración molar de protones.
HAPs	—	Hidrocarburos aromáticos policíclicos.
IC	—	Concentración molar de carbono inorgánico en disolución.
INE	—	Instituto Nacional de Estadística de España.
K	—	Coeficiente global de transferencia de materia.
\vec{K}	—	Vector de coeficiente de difusión atmosférica molecular.
K_a	—	Constante de disociación ácida.
K_s	—	Constante de afinidad o saturación de un microorganismo.
K_LA	—	Coeficiente volumétrico de transferencia de materia.
MM5	—	Modelo numérico de pronóstico meteorológico Mesoscale Model 5.
MT	—	Metanotiol.
N	—	Número total del tamaño de una muestra.
OU_E	—	Unidad estándar de olor de acuerdo a la norma UNE-EN 13725.
Q	—	Caudal volumétrico.
R	—	Constante universal de los gases ideales.
S	—	Matriz de sensibilidad.
$S_j(X_i)$	—	Cinética de reacción biológica.
T	—	Temperatura.
T^0	—	Temperatura de referencia.
UNE	—	Una Norma Española.
V	—	Volumen.
V_s	—	Velocidad de sedimentación de una partícula sólida.
V_o	—	Velocidad máxima de sedimentación de una partícula sólida.
VOSCs	—	Sigla en inglés de compuestos orgánicos volátiles azufrados.
WRF	—	Modelo numérico de pronóstico meteorológico Weather Research Forecast.
X	—	Concentración de biomasa o material particulado en medio líquido.
X_{min}	—	Concentración mínima de sólidos necesaria para formar aglomerado para empezar a sedimentar.
Y_{X_i/S_i}	—	Rendimiento de la biomasa por consumo de sustrato.
Z	—	Concentración molar de cationes.

Minúsculas

b	—	Constante de decaimiento de la biomasa.
$\langle c \rangle$	—	Conjunto de promedios de una variable continua.
ci_α	—	Intervalo de confianza con una confianza de α %.
d	—	Altura de la capa discretizada del sedimentador/espesador de lodos.
e	—	Número irracional e.
f	—	Función de relación de las variables de estado del modelo.

h	—	Función que relaciona una variable de estado del modelo con la variable medida.
i	—	Número imaginario i .
k	—	Constante de velocidad de reacción química.
k_i	—	Parámetro de proporcionalidad de la ley de Steven.
k_l	—	Coefficiente de transferencia de materia fase líquida.
k_g	—	Coefficiente de transferencia de materia fase gaseosa.
n	—	Exponente de la Ley de Steven.
p_i	—	Presión parcial del gas.
pKa	—	Logaritmo decimal de la constante de disociación ácida.
q_{ov}	—	Flux volumétrico ascendente en el sedimentador/espesador de lodos.
q_{ov}	—	Flux volumétrico descendente en el sedimentador/espesador de lodos.
r_j	—	Cinética de reacción.
r_h	—	Parámetro característico del comportamiento de la velocidad de sedimentación en la zona de alta concentración de sólidos.
r_p	—	Parámetro característico del comportamiento de la velocidad de sedimentación en la zona de baja concentración de sólidos.
\dot{s}_j	—	Variable que representa la derivada temporal de la sensibilidad local de el parámetro j .
ρ_i	—	Velocidad de transferencia de materia líquido-gas o equilibrio iónico.
s_j	—	Variable que representa la sensibilidad local de el parámetro j .
s	—	Desviación estándar de una muestra.
se	—	Error estándar de una población.
t	—	Tiempo.
\vec{u}	—	Vector de velocidad del viento.
y	—	Variable medida.
\dot{y}	—	Derivada temporal de una variable.
\hat{y}	—	Valor promedio de una muestra.
\bar{y}	—	Valor promedio de una variable continua.
y'	—	Fluctuación de una variable continua.

Letras griegas

α	—	Grado de disociación de un ácido.
β	—	Vector de cualquier dimensión con módulo real y positivo.
γ	—	Índice de colinealidad.
δ	—	Función impulso o delta de Dirac.
∇	—	Operador gradiente de una función.
λ	—	Autovalor o valor propio de una matriz.
μ	—	Velocidad específica de crecimiento microbiológico.
μ_m	—	Velocidad máxima específica de crecimiento microbiológico.
ξ_i	—	Variable de estado.
$\xi_{in,i}$	—	Valor de entrada de la variable de estado del sistema.

π	—	Número irracional pi.
σ	—	Desviación estándar de una población.
σ_y	—	Parámetro de estabilidad atmosférica y turbulencia en el modelo de penacho gaussiano dirección transversal horizontal.
σ_z	—	Parámetro de estabilidad atmosférica y turbulencia en el modelo de penacho gaussiano dirección vertical.
Θ	—	Vector que contiene los parámetros del modelo.
$\hat{\Theta}$	—	Vector que contiene los parámetros óptimos del modelo.
ω	—	Variable compleja de la transformada de Fourier.



Resumen

El ser humano necesita el agua, tanto a nivel fisiológico como para las actividades urbano-industriales, ya sea como materia prima, solvente o vector energético. Como consecuencia de los procesos de transformación a los que se somete el agua, ésta puede contener sustancias indeseables en disolución, las cuáles, ya sea debido a procesos naturales o antropogénicos, presentan valores superiores a los que se puedan encontrar en el cuerpo receptor del agua y se perciben como contaminantes ya que alteran la composición del medio natural receptor. Para minimizar el impacto ambiental generado por la reposición del effluente al medio ambiente se han desarrollado y aplicado diferentes sistemas de tratamiento del agua residual atendiendo a las características físico-químicas de ésta. Siendo de gran importancia en este ámbito las estaciones depuradoras de aguas residuales, o EDARs, aplicadas a las aguas residuales urbanas.

La composición físico-química del agua residual urbana varía con la localización dependiendo de si, por ejemplo, hay separación de las aguas pluviales, existen vertidos industriales no controlados o del terreno por donde discurren los cauces del agua potable. De manera natural el agua se presenta como el medio indispensable en donde pueden desarrollar sus actividades biológicas todo ser vivo en la Tierra. Los seres vivos han sido capaces de desarrollarse en diversos ecosistemas gracias a su capacidad de adaptación evolutiva. Esta capacidad de supervivencia mediante la adaptación ha permitido la colonización de ecosistemas a priori muy desfavorables para la vida donde las condiciones ambientales ejercen una gran presión de selección natural.

En el agua residual urbana pueden crecer y desarrollarse diferentes comunidades microbianas capaces de utilizar tanto sustratos orgánicos como inorgánicos como fuente de energía al ingresar en su metabolismo celular. Estos microorganismos realizan reacciones redox para poder generar en su vía metabólica ATP (adenosin trifosfato) como molécula energética. Para llevar a cabo las reacciones redox se debe empezar con una molécula dadora y otra aceptora de electrones. En medios de reacción tales como un agua residual urbana coexisten ambas moléculas y, dependiendo de las condiciones ambientales presentes, se puede favorecer el crecimiento de unas comunidades frente a otras. Esta competencia entre especies propicia que en determinadas situaciones predominen algunas especies como productos finales del metabolismo que además presenten elevadas presiones

de vapor, facilitando su liberación a la atmósfera. Un ejemplo de ello son las bacterias sulfato reductoras, las cuáles oxidan principalmente los ácidos grasos volátiles o el etanol presentes en el medio y reducen el sulfato hasta sulfuro de hidrógeno, una especie química con un tono hedónico muy desagradable y un bajo umbral de detección olfativo. Cuando la relación molar entre el contenido de materia orgánica y el sulfato se sitúa en valores mayores que 1 hay más sustrato orgánico disponible para otros microorganismos, que pueden limitar el crecimiento de las bacterias sulfato reductoras, disminuyendo por tanto la formación de sulfuro de hidrógeno.

En condiciones anóxicas o anaerobias el potencial redox del medio presenta valores negativos, mostrando la ausencia de agentes oxidantes fuertes. Bajo estas condiciones de bajo potencial redox, las reacciones de transformación que tienen lugar llevan a la formación de moléculas en las que los átomos que definen sus grupos funcionales están en bajos estados de oxidación. En general, estos compuestos en bajo estado de oxidación si son olorosos presentan un tono hedónico o sensación desagradable. Sirvan como ejemplos la trimetilamina, cuyo olor característico se corresponde al pescado; el amoníaco con un olor no solo desagradable sino agresivo; los mercaptanos, con su olor característico a vegetales en descomposición; o el sulfuro de hidrógeno, con su característico olor a un huevo en descomposición.

Como consecuencia de los diversos procesos señalados, durante el proceso de depuración del agua residual urbana se produce la liberación de compuestos gaseosos (algunos olorosos) provocando diferentes tipos emisiones gaseosas a la atmósfera. El origen de los compuestos gaseosos emitidos puede deberse tanto a la desorción de sustancias contenidas en el seno del agua residual resultante de los efluentes de las actividades que la desechan, como a la generación de nuevas sustancias durante el proceso de depuración. En este trabajo se ha desarrollado un modelo matemático para la estimación de dichas emisiones.

Por lo tanto, como tarea previa al desarrollo de un modelo de estimación de las emisiones, hay que determinar cuáles son los focos principales de emisión en las EDARs, su caracterización, los métodos actuales de medición y estimación de las emisiones olorosas, así como los modelos aplicables para su gestión. Este estudio da lugar al primer artículo publicado bajo el título: ***Modeling the odor generation in WWTP: an integrated approach review***, que forma parte de este trabajo de investigación. De acuerdo con las conclusiones de este trabajo, las principales fuentes de emisión atmosférica de compuestos olorosos en EDARs se corresponden con los procesos de espesamiento y centrifugación en la línea de tratamiento de lodos. La naturaleza principalmente azufrada, nitrogenada y reducida que conforman sus emisiones atmosféricas sugieren que la acción microbiológica anaerobia debe ser la responsable de su formación. Actualmente, los métodos de gestión *on-line* de estas emisiones olorosas se basan en la medición con narices electrónicas, cuyas lecturas sufren grandes variaciones debido al cambio de las condiciones ambientales y a sus actuales limitaciones tecnológicas; otras alternativas *off-line* son la estimación mediante el uso de factores de emisión (que solo atiende a condiciones estacionarias) o la medición directa *off-line* por el método de la olfatometría dinámica, cuyo tiempo de respuesta es excesivamente alto. Así, la limitación al enfoque actual se manifiesta cuando se quieren establecer acciones correctoras o de control sobre el proceso que genera las emisiones proceso en el que se constata la falta de información que establezca la relaciones entre las

variables de proceso susceptibles de ser manipuladas y la liberación de los compuestos odorantes a la atmósfera.

El control operacional de procesos suele aplicarse con estrategias clásicas, como los lazos de control por retroalimentación o feedback donde a partir de la medida de la variable de control y fijado un valor de referencia se manipula una o varias variables de entrada, con el objetivo de minimizar la desviación de la variable de control sobre su valor de consigna. Este enfoque parte de la premisa de que la relación entre las variables manipulada y controlada es lineal, de manera que cualquier variable que induzca un comportamiento no lineal en la relación se ve traducido en una desviación entre lo calculado por el algoritmo de control feedback y lo finalmente medido. Aunque esta limitación puede solventarse con estrategias de control adaptativo, sigue sin obtenerse información sobre la interrelación entre variables y los efectos de éstas sobre la composición y tasa de emisión generada. Así mismo, la acción de control mediante retroalimentación o feedback tiene lugar una vez que la perturbación desvía la variable de control de su valor de consigna, careciendo de anticipación frente a perturbaciones de mayor magnitud. Una mejor respuesta se puede obtener integrando en el lazo de control una estrategia anticipativa, la cuál se basa en un modelo dinámico del proceso que permita anticiparse a la respuesta que se producirá en el proceso las variables de entradas del modelo.

En este trabajo de investigación se ha desarrollado un modelo dinámico mecanístico que describe el efecto de la microbiología en la generación y transferencia líquido-gas de metano y de sulfuro de hidrógeno en EDARs, éste último como principal sustancia odorante bajo condiciones de operación anaerobias. Dicho modelo se describe en el segundo artículo publicado bajo el título: ***Development, identification and validation of a mathematical model of anaerobic digestion of sewage sludge focusing on H₂S formation and transfer***. El modelo reproduce en el proceso de digestión anaerobia la competencia entre las *archaeas* metanogénicas y las bacterias sulfato reductoras por la fuente de carbono orgánico, reflejándose en el contenido de sulfuro de hidrógeno en el biogás producido. La cantidad de sulfuro de hidrógeno transferida a la fase gaseosa está muy condicionada por el pH del medio, favoreciendo su disociación hacia la forma iónica del anión hidrogenosulfuro a medida que el pH se aleja de la neutralidad.

Habitualmente, después de la etapa de digestión anaerobia por vía húmeda de lodo alimentado al reactor continúa una etapa de concentración o espesamiento del lodo por gravedad, para alcanzar concentraciones alrededor del 4 % de contenido en sólidos. El lodo todavía puede presentar actividad biológica y, por tanto, ser susceptible de continuar generando sulfuro de hidrógeno, más aún cuando los espesadores se utilizan como tanques pulmón de almacenamiento frente a fallos puntuales de operación, como la falta de capacidad de centrifugación posterior. En el tercer artículo publicado bajo el título: ***Air emissions from a sludge thickener: dynamic data for air quality models*** se presenta la integración de la dinámica microbiológica durante el proceso de espesamiento por gravedad del lodo y sus emisiones asociadas. Conforme a los resultados de este trabajo, al realizar una comparación en EDAR entre las estimaciones obtenidas mediante el uso de factores de emisión y el modelo mecanístico desarrollado se observa que ambos enfoques reflejan una dinámica sinusoidal en el flujo volumétrico de emisión para el biogás generado, fruto del efecto provocado por la oscilación diaria de la temperatura ambiente sobre el proceso. La diferencia entre la tasa de emisión estimada por ambos métodos subyace en la magnitud

de la amplitud del patrón de oscilación diario, reflejando el modelo una mayor influencia de la cinética microbiológica que la observada en los valores proporcionados mediante el uso de factores de emisión.

Finalmente, es importante señalar que el planteamiento y la construcción de cualquier modelo matemático debe centrarse en el objetivo para el cuál se desarrolla de acuerdo con el conocimiento experimental existente, descrito por los parámetros medibles disponibles. No obstante, los modelos matemáticos mecanísticos pretenden describir con el mayor detalle posible los fenómenos involucrados en el sistema, lo que puede llevar a la definición de modelos sobreparametrizados, lo que dificulta en ocasiones la identificación de sus parámetros en función de la calidad del conjunto de datos experimentales disponibles; imposibilitando, en la práctica, la aplicación del modelo. Por ello, en el trabajo titulado ***Development, identification and validation of a mathematical model of anaerobic digestion of sewage sludge focusing on H_2S formation and transfer*** se ha desarrollado una metodología sistemática para guiar en el desarrollo de modelos matemáticos cuyos parámetros a identificar presenten baja incertidumbre, en función del conjunto de datos experimentales disponibles para la optimización del modelo. Esta metodología se ha aplicado y verificado sobre el modelo dinámico de procesos desarrollado, a fin de verificar su capacidad de aplicación operacional sobre una EDAR real.

Summary

The human being needs water, both at physiological level and for urban-industrial activities, either as raw material, solvent or energy vector. As a consequence of the transformation processes to which the water is exposed, it may contain undesirable substances in solution, due to natural or anthropogenic processes, which present values higher than those found in the water sinks and are perceived as pollutants since they alter the composition of the natural environment. In order to minimize the environmental impact generated by the replacement of the effluent to the environment, different systems of wastewater treatment have been developed and applied according to the physical and chemical characteristics of the wastewater. Of great importance in this area are sewage treatment plants, or WWTPs, applied to urban waste water.

The physico-chemical composition of urban wastewater varies with location depending on whether, for example, rainwater separation is previously applied, there are uncontrolled industrial spills or the ground properties through which the drinking water channels pass through. In a natural way, water presents itself as the indispensable medium where all life on Earth can develop their biological activities. Life has been able to develop in diverse ecosystems thanks to its capacity for evolve and adapt. This ability to survive through adaptation has allowed the colonization of ecosystems very unfavorable for life where environmental conditions exert a great pressure of natural selection.

In urban wastewater, different microbial communities can grow and develop capable of using both organic and inorganic substrates as an energy source by entering their cellular metabolism. These microorganisms perform redox reactions to generate ATP (adenosin triphosphate) as energetic molecule in their metabolic pathway. To carry out the redox reactions one must start with a donor molecule and another electron acceptor. In reaction media such as urban wastewater both donor and acceptor coexist and, depending on the present environmental conditions, the growth of some communities can be favored against others. This competition between species benefits that, in certain situations, some species are formed as end products of the metabolism; also presenting high vapor pressures that facilitate their release to the atmosphere. For instance, sulfate reducing bacteria mainly oxidize the volatile fatty acids or ethanol present in the medium, and reduce sulfate to

hydrogen sulfide, which is a chemical specie with a very unpleasant hedonic tone and a low odor limit threshold. When the molar ratio between the organic matter content and the sulfate is greater than 1, there is more organic substrate available for other microorganisms, which may limit the growth of sulfate reducing bacteria, thereby reducing the formation of hydrogen sulfide.

In anoxic or anaerobic conditions the redox potential of the medium presents negative values, showing the absence of strong oxidizing agents. Under these conditions of low redox potential, the transformation reactions that take place lead to the formation of molecules in which the atoms that define their functional groups are in low oxidation states. In general, these odorous compounds in low oxidation state can produce unpleasant sensation. Examples are: trimethylamine, whose characteristic odor corresponds to fish; ammonia, with an odor not only unpleasant but aggressive; mercaptans, with their characteristic odor to rotten vegetables; or hydrogen sulfide, with its characteristic smell of a rotten egg.

As a consequence of the various processes identified, during the process of urban wastewater treatment the production of gaseous compounds (some odorous) causes different types of atmospheric emissions. In addition, the origin of the gaseous compounds emitted is the desorption of substances contained in the waste water both due to the activities that produced the wastewater with those gaseous substances, and the generation of new substances during the treatment process. In this work, a mathematical dynamic model has been developed for the estimation of these emissions.

As a previous task to the development of this emission estimation model it is necessary to determine the main atmospheric emission sources in the WWTPs, their characterization, the current methods of measurement and estimation of the odorous emissions, as well as the models applicable to its management. This study provides the first article published under the title: ***Modeling the odor generation in WWTP: an integrated approach review***, which is part of this research work. According to the conclusions of this work, the main sources of atmospheric odorous compounds emission in WWTPs correspond to the thickening and centrifugation processes in the sludge treatment line. The composition of the atmospheric emissions, with sulfur and nitrogen reduced compounds, suggests that the anaerobic microbiological action should be responsible for their formation. At present, the on-line management methods of these odorous emissions are based on measurement with electronic noses, whose measurements greatly vary due to changing environmental conditions and their current technological limitations; other off-line alternatives are: the estimation by using emission factors (that only represent stationary conditions) and the direct off-line measurement by dynamic olfactometry method, whose response time is excessively high for process control. Thus, the limitations of these available approaches arise when corrective or control actions are considered on the process that generates the emissions process due to the lack of information that establishes the relationships between the process variables susceptible of manipulation and the release of the odorant compounds into the atmosphere.

Usually, operational control process applies classical strategies, such as feedback control loops where from the measurement of the control variable and fixed a reference value is manipulated one or more input variables, with the aim of minimize the deviation of the control variable over its set-point one or more input variables are manipulated by using

the difference between the control variable and its set-point value; in order to minimize that difference. This approach is based on the premise that the relationship between manipulated and controlled variables is linear, so that any variable that induces a non-linear behavior in the relation is translated into a deviation between what is calculated by the feedback control algorithm and what finally measured. Although this limitation can be solved with adaptive control strategies, information on the interrelation between variables and the effects of these on the composition and emission rate generated is still not obtained. Likewise, the control action by feedback takes place once the disturbance deviates the control variable from its set-point, lacking anticipation in case of disturbances of greater magnitude. A better response can be obtained by integrating in the control loop a feedforward strategy, which is based on a dynamic process model that allows to anticipate the future response that will occur in the process output (emissions) due to changes in the input variables of the process model.

In this work, a dynamic mechanistic mathematical model has been developed to represent the effect of microbiology activity on the generation and liquid-gas transfer of methane and hydrogen sulfide in WWTPs, being the hydrogen sulfide the main odorant under anaerobic operating conditions. This model is described in the second article published under the title: ***Development, identification and validation of a mathematical model of anaerobic digestion of sewage sludge focusing on H₂S formation and transfer*** included in this research work. The model reproduces, in the anaerobic digestion process, the competition by the organic carbon source between methanogenic archaeas and sulfate reducing bacteria, which affects to the content of hydrogen sulfide in the biogas produced. The amount of hydrogen sulfide transferred to the gas phase is highly conditioned by the pH of the medium, enhancing its dissociation towards the ionic form of the hydrogen sulfide anion as the pH moves away from neutrality.

Sludge is another significant odorants source in wastewater treatment. Usually, after the wet anaerobic digestion step of sludge fed to the reactor, a concentration or sludge thickening step is followed by gravity action to reach concentrations of about 4 % solids content. Sludge may still have biological activity, and therefore, be capable of continuing to generate hydrogen sulfide, even more when thickeners are used as storage tanks against punctual failure of operation, such as lack of subsequent centrifugation capacity. The third article published under the title: ***Air emissions from a sludge thickener: dynamic data for air quality models***, included in this research work, presents the integration of the microbiological dynamics during the process of sludge gravity thickening and its associated atmospheric emissions. According to the results of this work, a comparison applied in WWTPs between the estimations obtained using typical emission factors and the developed mechanistic model shows that both approaches reflect a sinusoidal dynamics in the volumetric emission flow for the generated biogas, a consequence of the effect caused by the daily ambient temperature oscillation on the process. The difference between the emission rate estimated by both methods underlies on the magnitude of the amplitude of the daily oscillation pattern, reflecting the model a greater influence of microbiological kinetics than the values obtained with emission factors.

Finally, it is important to point out that the approach and construction of any mathematical model must focus on the objective for which it is developed, according to existing experimental knowledge described by the available measurable variables datasets. Ho-

wever, mechanistic mathematical models also describe as much detail as possible the phenomena involved in the system, which can lead to the definition of overparameterized models, making it difficult to identify their parameters in terms of the quality of the experimental datasets available; driving to unfeasible models, that cannot be applied. For this reason, a systematic methodology has been developed and published in the work entitled ***Development, identification and validation of a mathematical model of anaerobic digestion of sewage sludge focusing on H₂S formation and transfer*** included in the research work, to provide a framework guide to modelers in the different stages that involve the development of mathematical models whose parameters present low uncertainty, depending on the experimental datasets available for the optimization/calibration of the model. This methodology has been applied and verified on the dynamic mechanistic model developed, in order to verify the capacity of this model in the operational control on a real WWTP.



Objetivos

La preocupación pública por la gestión de las emisiones olorosas atmosféricas procedentes de las actividades de tratamiento y depuración del agua residual urbana se ha puesto de manifiesto en numerosas ocasiones en medios de comunicación y en movimientos ciudadanos. Por ello, el presente trabajo de investigación tiene como objetivo el desarrollo y aplicación de la modelización matemática de procesos en la gestión de dichas emisiones, con especial interés en el desarrollo de un modelo mecanístico y dinámico de emisiones de compuestos odorantes, centrado en el principal proceso generador de malos olores dentro del proceso de tratamiento de las aguas residuales urbanas.

Para ello, primeramente se debe comprender y estudiar el estado del arte actual de la modelización matemática de procesos respecto a la gestión de las emisiones olorosas durante la operación de las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas. A continuación, y centrándose en la generación del olor, se hace necesaria la identificación y caracterización de las emisiones gaseosas procedentes de los principales focos generadores de mal olor durante el proceso de depuración. Una vez identificados tanto el proceso principal generador de olor como el compuesto odorante mayoritario, se desarrollará un modelo dinámico de las emisiones atmosféricas procedentes de la unidad de proceso que presenta una mayor contribución a las emisiones olorosas durante su operación.

Una vez completados estos objetivos, finalmente se dispondrá de un modelo matemático dinámico cuyos resultados servirán tanto para definir las medidas correctoras necesarias en la operación de plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas que permitan la reducción de sus principales emisiones olorosas, como para proporcionar los datos de entrada a modelos de dispersión atmosférica aplicables a estudios de impacto ambiental oloroso de dichas plantas.



Introducción

El ser humano necesita el agua, tanto a nivel fisiológico como para las actividades urbano-industriales, ya sea como materia prima, solvente o vector energético. Como fruto de los procesos de transformación a los que se somete el agua, ésta puede contener sustancias indeseables en disolución, las cuáles cuando, ya sea de manera natural o antropogénica, presentan valores superiores a los que se puedan encontrar en el cuerpo receptor del agua se perciben como contaminantes ya que alteran la composición del medio natural receptor.

Para minimizar el impacto de las actividades antropogénicas sobre el medio ambiente resulta necesario devolver al entorno el agua con la mayor similitud posible y calidad con la que fue extraída. Para llevar a cabo esta tarea de reacondicionamiento del agua residual se necesitan varios procesos de tratamiento en serie que, dependiendo de las características que definan el efluente a tratar y la legislación nacional, pueden llevar a diferentes sistemas de tratamiento (Figura 1.1).

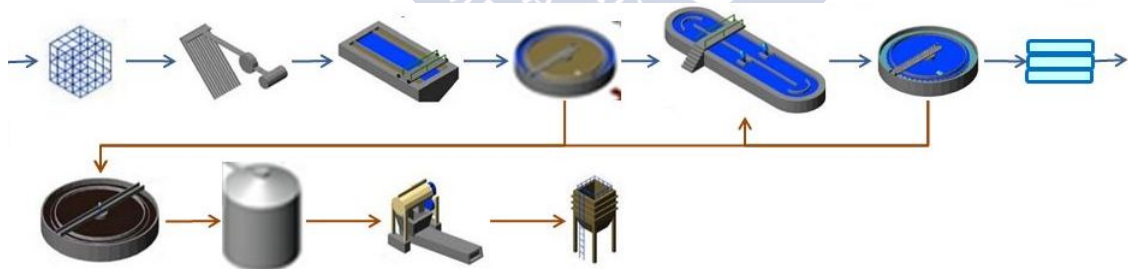


Figura 1.1: Esquema del proceso de tratamiento del agua residual convencional biológico con tratamiento de lodos (Augas de Galicia 2016).

Generalmente, se empieza con el proceso de separación de los sólidos más gruesos, tales como plásticos, papeles, animales muertos, etcétera. Una vez reducido su contenido mediante separación mecánica, principalmente rejillas y tamices, se continúa con el proceso de separación de aceites, grasas y sólidos, cuyo tamaño de partícula es mucho menor. A continuación el efluente ya con menor contenido en sólidos que la corriente de entrada en la planta ingresa en el reactor aerobio. Esta reducción de la cantidad de sólidos cumple con varios objetivos: minimizar su impacto en la vida útil de los equipos de impulsión,

disminuir los volúmenes muertos en los reactores y evitar su vertido en el medio receptor. En el sistema de aireación aerobia el objetivo es la reducción del contenido de materia orgánica y, en algunos casos, de nitrógeno, por acción conjunta de microorganismos heterótrofos y autótrofos (Henze et al., 1999). Comúnmente los reactores aerobios operan en condiciones en las que los microorganismos están en suspensión, siendo necesaria su posterior separación del medio, que se realiza en tanques secundarios de sedimentación.

Una vez que la corriente líquida se somete al proceso de sedimentación secundaria, todavía puede contener microorganismos patógenos en suspensión. Su eliminación previa al vertido en el medio receptor puede seguir diferentes métodos, cuyo objetivo principal es la destrucción del núcleo celular para impedir su futura propagación.

Fruto del proceso de depuración del agua residual se generan lodos como subproductos, correspondiéndose éstos con la línea de proceso marrón en la Figura 1.1. Las características del lodo dependen tanto de la naturaleza del agua residual a tratar como de la unidad del proceso donde se genera. En las etapas de tratamiento del lodo se concentra la mayor parte de la emisiones olorosas dentro del proceso de depuración del aguas residual (Gostelow y Parsons, 2000).

Durante el ciclo integral del agua se puede producir la liberación de compuestos odorantes responsables del mal olor característico de las EDARs. La importancia de las actividades de saneamiento y depuración de aguas residuales como focos de mal olor se ha puesto de manifiesto en numerosas ocasiones tanto en medios de masas, como la prensa escrita y digital, así como en estudios de inventariado de actividades potencialmente generadoras de malos olores (Gostelow et al., 2001). En este contexto, en el año 2014 el Ministerio de Medio Ambiente de Chile publicó la Estrategia para la Gestión de Olores 2014-2017 (MMA, 2014). En ella se identificaron más de 2000 focos de emisiones olorosas procedentes de diferentes actividades industriales, cuyos resultados están recogidos en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1: Actividades potencialmente generadoras de mal olor identificadas en la Estrategia para la Gestión de Olores 2014-2017, publicada por el Ministerio de medio ambiente en Chile.

Actividad	Número de Industrias
Crianza y engorda de animales	945
Industria pesquera	382
Plantas de tratamiento de aguas residuales	312
Eliminación de residuos y saneamiento	242
Industrias manufactureras no metálicas	125
Faenadoras de animales y productos cárnicos	85
Explotación minera y canteras	48
Curtiembre	41
Industria química y petrolera	13
Industria celulosa	11

En los resultados del informe respecto a la Estrategia de gestión de olores 2014-2017 las EDARs suponen alrededor de un 15 % del total de las industrias identificadas, siendo las actividades de crianza y engorde de animales las principales actividades emisoras de odorantes.

En el ámbito estatal español se carece de un informe público como en el caso chileno, pero en el censo de población y vivienda llevado a cabo por el Instituto Nacional de Estadística en 2015 (INE, 2015) se recoge información sobre la percepción de la ciudadanía expuesta a malos olores (Figura 1.2). En líneas generales las comunidades autónomas situadas en el centro-este de la península presentan mayores porcentajes de personas afectadas por exposición a malos olores.

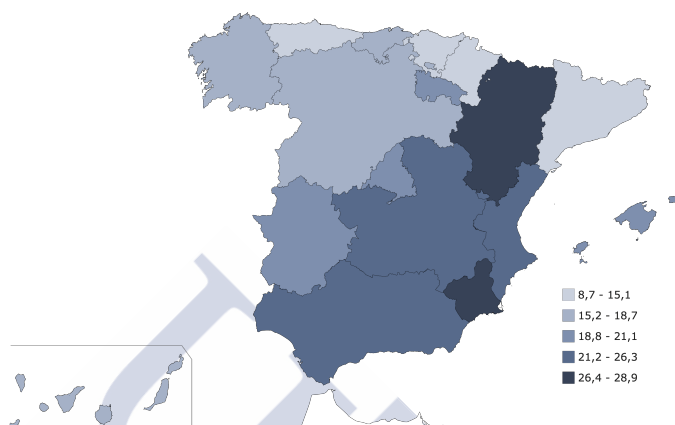


Figura 1.2: Porcentaje de población afectada por malos olores según el censo de la vivienda y población (INE, 2015).

En las comunidades autónomas de Aragón y Murcia estos porcentajes se sitúan por encima del 26 %, evidenciando la necesidad de un marco legislativo para regular los trastornos ocasionados por la exposición, ya sea aguda o crónica, a niveles de olor perjudiciales para la calidad de vida de las personas.

1.1. Legislación aplicable a la problemática de los malos olores

A nivel nacional, en España no existe una herramienta legal estatal que defina el olor como un contaminante atmosférico, sino que hay que recurrir a la norma UNE-EN-13725 (CEN,2004) para encontrar que el olor *es una propiedad organoléptica perceptible por el órgano olfativo cuando respira determinadas sustancias volátiles*. En esta misma norma se establece el protocolo de determinación de la concentración de olor por olfatometría dinámica.

La normativa vigente aplicable en el marco de los olores en España empieza con la Ley 16/2002 sobre la Prevención y control integrados de la contaminación (BOE, 2002), cuyo objetivo es *evitar o, cuando ello no sea posible, reducir y controlar la contaminación en su conjunto, mediante sistemas de prevención y control que eviten su transmisión de un medio a otro*.

Para encontrar herramientas legales que definan niveles límite tanto en emisión como en inmisión de olor es preciso buscarlas a nivel autonómico. El primer y único intento de incluir un proyecto de ley es el borrador de anteproyecto ley presentado por el gobierno de la Generalitat de Catalunya con el objetivo de *regular las medidas necesarias para prevenir y corregir la contaminación odorífera, que afecta a la población, y establecer su régimen de intervención administrativa*. En el borrador se propone por primera vez en el ámbito nacional el establecimiento de valores límites de concentración de olor en inmisión en función del tipo de actividad industrial que lo genera.

Asimismo, este borrador establece la olfatometría dinámica como método recomendado para la determinación del olor en las fuentes de emisión, bajo la norma UNE-EN-13725 (CEN,2004). En cambio, para la evaluación del impacto odorífero existen diversas metodologías utilizadas internacionalmente, tales como la tablas FIDO (frecuencia, intensidad, duración y ofensividad), narices electrónicas y la modelización.

Así pues, queda de manifiesto un vacío legal sobre la regulación de la contaminación ambiental por olores a nivel nacional en España. Esta ausencia de directrices legales dificulta la gestión de estos efluentes gaseosos y la evaluación del impacto ambiental que provoca en los espacios aledaños. La modelización de la generación y la dispersión atmosférica del olor constituye el marco teórico por excelencia para establecer medidas de gestión de olor sobre las fuentes, puesto que se basa en la resolución de los balances de materia en cada uno de los medios de generación y dispersión del olor.

1.2. Transporte de contaminantes en la atmósfera

La modelización de la dispersión de contaminantes atmosféricos es una metodología de amplio uso y con un largo recorrido desde los años 80's, donde gracias a los avances en la computación automatizada se ha extendido su uso. Su principales objetivos son los de establecer una relación unívoca causa-efecto entre emisión e inmisión de contaminantes atmosféricos y viceversa mediante la aplicación de técnicas de modelización inversa.

Actualmente hay disponibles numerosos modelos de dispersión atmosférica, cuya clasificación suele realizarse dependiendo de si el balance de materia lo resuelven respecto de un sistema de referencia fijo o móvil. Los modelos que optan por un sistema de referencia fijo se conocen como Eulerianos y su rango de aplicación es muy amplio y variable, pudiendo considerar emisiones estacionaria o no estacionaria, y suelen ser más adecuados en condiciones meteorológicas de velocidad de viento moderada y elevada turbulencia (Jacobson, 2005). Por otro lado, los modelos Lagrangianos o con un sistema de referencia móvil, se recomiendan en entornos complejos de meteorología variable, con intensidad de vientos moderada, alta estabilidad atmosférica, topografía compleja y emisiones cambiantes con el tiempo (Scire et al., 1998).

Sea cual fuere el tipo de modelo, Euleriano o Lagrangiano, para conocer la distribución espacial y evolución temporal de cualquier compuesto químico en la atmósfera se debe resolver su balance de materia. De este modo, para un compuesto cuya reactividad atmosférica sea despreciable se puede conocer su concentración en el espacio y en el tiempo de acuerdo con el siguiente balance de materia:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{u} \nabla C = \nabla \vec{K} \nabla C + \vec{S}_c \quad (1.1)$$

En la ecuación (1.1) se formulan los diferentes fenómenos que afectan a la cantidad de materia del compuesto en un volumen de control, o concentración C : advección ($\vec{u} \nabla C$), difusión ($\nabla \vec{K} \nabla C$), emisión y/o sumidero (\vec{S}_c).

La ecuación (1.1) no tiene una solución general, pero si se aplican algunas simplificaciones e hipótesis se puede encontrar una solución analítica particular, que se expresan mediante las siguientes relaciones matemáticas: Primeramente se empieza por suponer que el término de advección es de mayor importancia en una única dirección (eje x), despreciando las restantes. Por otro lado, si se aplica la condición de estado estacionario el término temporal se puede igualar a cero. Se puede suponer además que el término de difusión es independiente del espacio, es decir, que puede suponerse con isotropía espacial. Por último, en líneas generales la difusión en la misma dirección del transporte es despreciable frente al término de advección.

$$\vec{u} \nabla C \simeq \bar{u} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (1.3)$$

$$\nabla \vec{K} \nabla C \simeq \vec{K} \nabla^2 C \quad (1.4)$$

$$\left| \bar{u} \frac{\partial C}{\partial x} \right| \gg \left| K_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right| \quad (1.5)$$

$$(1.6)$$

Dadas las consideraciones anteriores, la ecuación (1.1) se puede reducir al siguiente problema matemático, con sus condiciones iniciales y de contorno.

$$\bar{u} \frac{\partial C}{\partial x} = K_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + K_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (1.7)$$

$$C(0, y, z) = \frac{Q}{u(h_e)} \delta(z - h_e) \delta(y) \quad (1.8)$$

$$\lim_{C \rightarrow \pm \infty} C(x, y, z) = 0 \quad (1.9)$$

Para poder resolver la ecuación (1.7) se puede hacer uso de la función transformada de Fourier (ec. (1.10)), la cuál consiste en realizar un cambio de dominio a una variable compleja donde la ecuación diferencial se convierte en una expresión algebraica. Por último, para obtener la solución inicial del problema, se evalúan las condiciones iniciales y de contorno antes de realizar la transformada inversa para revertir el cambio de dominio.

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)e^{-i2\pi\omega t} dt \quad (1.10)$$

Una propiedad de la transformada de Fourier de gran utilidad para este problema es la de linealidad, la cuál permite extender el resultado obtenido en el plano x-y para el caso tridimensional.

$$f(t) = g(t) + h(t) \quad (1.11)$$

$$F\{f(t)\} = F\{g(t) + h(t)\} = F\{g(t)\} + F\{h(t)\} \quad (1.12)$$

$$F(\omega) = G(\omega) + H(\omega) \quad (1.13)$$

Haciendo uso de la propiedad de linealidad se va detallar la solución para el plano x-y, pudiéndose extender después el resultado al plano x-z al presentarse ambas dimensiones como una combinación lineal, tal y como está expresado en la ecuación (1.11). De este modo, aplicando la transformada de Fourier se obtiene la siguiente expresión:

$$F\left\{\bar{u} \frac{\partial C}{\partial x}\right\} = F\left\{K_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}\right\} \quad (1.14)$$

Si se aplica la transformación a la variable y dejando x como un parámetro fijo se obtiene:

$$F\left\{K_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}\right\} = K_y (2\pi i \omega)^2 C(x, \omega) = -K_y (2\pi \omega)^2 C(x, \omega) \quad (1.15)$$

Si se procede a sustituir la ecuación (1.15) en (1.14) se obtiene la siguiente ecuación diferencial ordinaria, cuya solución general se puede obtener mediante integración por separación de variables del siguiente modo:

$$\bar{u} \frac{dC(x, \omega)}{dx} = -K_y (2\pi \omega)^2 C(x, \omega) \quad (1.16)$$

$$\int_{C(0, \omega)}^{C(x, \omega)} \frac{dC(x, \omega)}{C(x, \omega)} = - \int_0^y \frac{K_y (2\pi \omega)^2}{\bar{u}} dy \quad (1.17)$$

$$\ln \frac{C(x, \omega)}{C(0, \omega)} = - \frac{K_y (2\pi \omega)^2}{\bar{u}} y \quad (1.18)$$

$$C(x, \omega) = C(0, \omega) e^{-\frac{K_y (2\pi \omega)^2}{\bar{u}} y} = C(0, \omega) e^{-\frac{K_y (2\pi \omega)^2}{\bar{u}} y} \quad (1.19)$$

$$C(x, \omega) = C(0, \omega) e^{-\frac{K_y (2\pi \omega)^2}{\bar{u}} y} \quad (1.20)$$

Para obtener la condición inicial en el dominio de Fourier se puede aplicar la transformada a la condición inicial:

$$F\{C(0, y)\} = \frac{Q}{\sqrt{2\pi\bar{u}}(h_e)} \quad (1.21)$$

Sustituyendo la ecuación (1.21) en la ecuación (1.20):

$$C(x, \omega) = \frac{Q}{\sqrt{2\pi\bar{u}}(h_e)} e^{-\frac{K_y(2\pi\omega)^2}{\bar{u}}y} \quad (1.22)$$

$$C(x, \omega) = \frac{Q}{\sqrt{2\pi\bar{u}}(h_e)} e^{-c^2\omega^2y} \quad (1.23)$$

Aplicando la transformada inversa de Fourier se puede obtener la solución correspondiente al modelo de penacho gaussiano en el plano horizontal a nivel del suelo $C(x, y)$:

$$C(x, y) = \frac{Q}{2\bar{u}\sqrt{\pi}c} e^{-\frac{y^2}{4c^2}} = \frac{Q}{\sqrt{2\pi\bar{u}}\sigma_y} e^{-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}} \quad (1.24)$$

Si se quiere extender la solución obtenida al caso tridimensional, utilizando la propiedad de linealidad (ec. (1.11)) se obtiene la solución del modelo de penacho gaussiano sin reflexión del contaminante por el suelo:

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi\bar{u}\sigma_y\sigma_z} e^{-\left(\frac{y^2}{2\sigma_y^2} + \frac{(z-h_e)^2}{2\sigma_z^2}\right)} \quad (1.25)$$

El modelo de penacho gaussiano, si bien representa un caso muy concreto del fenómeno de transporte atmosférico, se utiliza ampliamente como primera aproximación, ya que resulta de relativa rapidez tanto su cálculo como la obtención de las diferentes variables y parámetros involucrados. Los parámetros σ_y y σ_z definen la forma de la curva gaussiana en la dirección transversal horizontal (y) y vertical (z) respectivamente, respecto de la dirección axial (x) de transporte por el viento, y sus valores dependen del grado de turbulencia y estabilidad atmosférica durante el transporte. En la expresión se puede observar que el caudal másico de emisión del contaminante ejerce un efecto lineal sobre la concentración en cualquier lugar del espacio.

Este efecto de proporcionalidad o linealidad del caudal másico de emisión sucede así mismo en otros modelos de dispersión atmosférica, ya sean Eulerianos o Lagrangianos, siempre que el contaminante se considere atmosféricamente no reactivo; poniendo de manifiesto la importancia de poder contar con valores lo más certeros posibles que caractericen la emisión del proceso objeto de estudio.

1.3. Estimación de las emisiones olorosas procedentes de EDARs

De acuerdo con su planteamiento, para la aplicación de los modelos de dispersión atmosférica en la estimación del impacto ambiental de las emisiones de cualquier compuesto químico procedentes de una actividad o proceso concreto sobre su entorno atmosférico, resulta imprescindible conocer la tasa de entrada a la atmósfera o emisión de dicho compuesto desde el proceso. De manera prácticamente trivial surge la pregunta de cómo se puede conocer esa cantidad emitida. De igual modo, la respuesta parece intuitiva: establecer una metodología de captación y preparación de una muestra representativa de la emisión para su posterior medición.

Los métodos de medición para poder extraer información sobre el estado de un sistema y su evolución se llevan realizando desde la antigüedad, manifestando la necesidad de poder expresar numéricamente lo que el ser humano encontraba a su alrededor.

Hoy en día existen numerosas alternativas para medir diversos compuestos gaseosos desde los diferentes tipos de fuentes emisoras, tales como puntuales o de área, pasivas o activas. Sin embargo, para cuantificar el olor el abanico de posibilidades se estrecha sobremanera. Para empezar, a nivel legislativo la única metodología aprobada y certificada es la olfatometría dinámica de acuerdo a la norma UNE-EN-13725 (CEN,2004). Esta técnica de análisis sensorial se basa en ir diluyendo la muestra original con aire neutro e ir presentando de manera aleatoria la muestra diluida a personal entrenado. Este grupo de especialistas o panelistas debe registrar si percibe o no olor, y el procedimiento se repite hasta llegar a un nivel de dilución tal que la mitad del personal no perciba olor. Ese número de veces que se ha diluido la muestra original se corresponde con la *unidad de olor europea* (UO), utilizándose como un equivalente de la concentración de una especie química, aunque la UO sea estrictamente un valor adimensional.

Como se puede esperar de este método de medición *off-line* y *off-site* donde el capital de personas involucradas es tan elevado, el coste asociado es igualmente alto. Por este motivo se siguen analizando alternativas que sean capaces de mejorar la baja frecuencia de muestreo, realizar la medición *in-situ* y *on-line*, y con el objeto principal de disminuir los costes asociados.

Basándose en una analogía a las técnicas aplicadas en el campo de la calidad del aire, se plantea el desarrollo de sensores electrónicos y electroquímicos capaces de proporcionar una medida del olor presente en la fuente emisora. Las narices electrónicas pertenecen a este grupo de dispositivos, cuya finalidad es la de establecer una relación entre los diferentes compuestos químicos odorantes presentes en la muestra y el olor resultante de su presencia. Generalmente se desarrolla un sistema de redes neuronales multicapa cuyas entradas son los voltajes o intensidades de los diferentes sensores específicos a cada compuesto o grupo funcional, y la salida resultante es la concentración de olor. Aunque *a priori* este enfoque resulte prometedor el problema radica en que, en determinadas emisiones, la cantidad de compuestos odorantes presentes supera la centena de ellos, limitando enormemente su determinación mediante procedimientos ópticos o electroquímicos (Lebrero et al., 2011).

Otra alternativa a las narices electrónicas para estimar las emisiones olorosas son los factores de emisión. Al igual que sus homólogos en calidad del aire, se establece una relación lineal entre un parámetro de actividad sensible y representativo de la dinámica del proceso y la tasa de emisión de olor. Este método de naturaleza empírica está acotado al dominio en el cuál se determinaron las relaciones. Si ocurriesen, por tanto, cambios operacionales o del entorno que no estén reflejados en la función establecida, las estimaciones obtenidas estarían entonces fuera del dominio y sus valores carecerían de representatividad.

Cuando en el proceso coexisten interacciones lineales y no lineales entre variables resulta preferible el desarrollo o aplicación de modelos mecanísticos de proceso. Por modelo mecanístico se entiende una abstracción de la realidad mediante una representación matemática de las interrelaciones de los diferentes componentes o variables que componen el sistema. La principal ventaja de estos modelos frente a los otros métodos anteriormente expuestos reside en poder comprender la relación entre variables para poder establecer medidas correctivas, preventivas o de control de las emisiones. Dentro de esta categoría está el modelo WATER9 (USEPA, 1997) recomendado por la agencia de protección ambiental de Estados Unidos, cuya enfoque estacionario está vinculado más al diseño de estrategias de gestión de emisiones gaseosas en EDARs que a su gestión operacional. En él se pueden integrar los diferentes procesos que tienen lugar durante el ciclo de depuración del agua residual, y así evaluar las emisiones asociadas a cada unidad de proceso.

Si bien el enfoque de las emisiones a partir de modelos mecanísticos estacionarios permite planificar estrategias de mitigación y/o tratamiento de las emisiones olorosas, la información resulta insuficiente para prever episodios de emisiones de olor fuera de las condiciones normales de operación, ya que no considera por definición la variación temporal de cualquiera de sus variables de estado. En consecuencia, el control del proceso en función de sus emisiones de olor no puede ser resuelto por los modelos estacionario.

En este trabajo de investigación se plantea el estudio, desarrollo y evaluación de modelos mecanísticos dinámicos de los principales procesos generadores de olor en EDARs. Con el objetivo de alcanzar herramientas matemáticas útiles tanto para la prevención del olor como de su control operacional.



Gestión y modelización de olores en EDARs

Pero cuando nada subsiste ya de un pasado antiguo, cuando han muerto los seres y se han derrumbado las cosas, solos, más frágiles, más vivos, más inmateriales, más persistentes y más fieles que nunca, el olor y el sabor perduran mucho más, y recuerdan, y aguardan, y esperan, sobre las ruinas de todo, y soportan sin doblegarse en su impalpable gotita el edificio enorme del recuerdo.

En busca del tiempo perdido (Marcel Proust)

Con el fin de minimizar el impacto ambiental tanto de las aguas residuales urbanas como de los residuos sólidos, el tratamiento biológico y la estabilización química son los procesos más utilizados para disminuir su contenido en materia orgánica. Una de las mayores preocupaciones del uso de los tratamientos biológicos es la posible generación de compuestos olorosos (Liu et al., 2010).

Históricamente, los malos olores han sido considerados como indicadores o señales de peligro sobre potenciales riesgos para la salud humana, así como factores que determinan la calidad de vida de las personas. En los últimos años, la gestión de los olores en las plantas de tratamiento de aguas residuales ha sido foco de duras críticas por parte de la población, especialmente por la parte más afectada que vive cerca de estas instalaciones. El mecanismo de generación de estos olores molestos proviene de la acción microbiológica durante los procesos de descomposición de la materia orgánica, como por ejemplo, la comida, desechos animales, principalmente cuando en el ambiente existen condiciones anaerobias con un potencial redox entorno a los -350 mV (Kalantar et al., 2002).

Respecto a la naturaleza química de los olores, la mayor parte de los olores desagradables están relacionados con compuestos derivados del azufre, principalmente los compuestos orgánicos volátiles azufrados, VOSCs en sus siglas en inglés. Dentro de esta familia de compuestos de azufre, los más característicos son el metanotiol (MT) y el dimetil sulfuro (DMS) (Bentley y Chasteen, 2004). El metanotiol, conocido comúnmente como metilmercaptano, contribuye al olor característico de muchos quesos, pero desde el punto de vista más desagradable, por acción de las bacterias periodontales *Porphyromonas gingivalis*, generan el típico aroma a la halitosis y al brocoli parcialmente fermentado. Sin embargo,

los olores producidos por dialquil-sulfuros de cadena corta, de metil a propil, son generalmente menos desagradables que sus correspondientes tioles, comúnmente llamados mercaptanos (Challenger, 1959). Tanto el MT como el DMS, contribuyen al característico olor azufrado de la calabaza cocida (Kalantar et al., 2002).

Las estrategias de control de olor aplicadas dependen del conocimiento sobre las interacciones entre los diferentes componentes químicos que conforman la emisión y su dilución en la atmósfera después de ser emitidos. Dentro de estos compuestos, el sulfuro de hidrógeno es el más común en las emisiones atmosféricas procedentes de las plantas de tratamiento de agua residuales, pero si en la emisión coexisten otras especies (VOSCs), el efecto final del olor producido será modificado por la acción sinérgica o antagónica de estas sustancias volátiles, cambiando el olor típico a huevo podrido por otro cuya naturaleza puede ser más o menos desagradable (Laing et al., 1994). Por esta razón, resulta complicado predecir las características del olor a partir de la mezcla de diferentes gases, incluso determinando su composición. Desde principios del siglo XX se han llevado a cabo muchas investigaciones respecto a los efectos de diferentes constituyentes del olor; sin embargo, hay muy pocos estudios relacionados con olores cuyas mezclas sean mayores a dos componentes (Laing et al., 1994).

La modelización matemática de procesos tiene como objetivo representar los aspectos fundamentales biológicos, físicos y/o químicos que componen un sistema específico. Mediante su aplicación se puede lograr un mejor conocimiento del sistema, cuyo uso resulta fundamental para establecer la correcta implementación de estrategias de control, optimización y monitoreo de proceso (Donoso-Bravo et al., 2011). En el campo de la modelización de procesos biológicos se han hecho grandes esfuerzos con el fin de obtener modelos de proceso que representen tanto los procesos de oxidación aerobia, como de degradación anaerobia de la materia orgánica (Vollertsen et al., 2008). Sin embargo, estos modelos no incluyen la información necesaria sobre emisiones para incorporar a posteriori el comportamiento meteorológico, el cual resulta necesario para proveer información más certera para llevar a cabo estudios de calidad del aire relacionados con la dispersión en los alrededores de las instalaciones.

2.1. Teoría del olor

Actualmente coexisten dos teorías sobre la interacción de las moléculas odorantes con los receptores en el epitelio nasal. La *teoría de la vibración* postula que el olor característico de una molécula viene determinado por su frecuencia vibracional en el rango infrarrojo (Turin et al., 2015). Por otro lado, la *teoría de la forma* propone en cambio que el olor característico de una molécula es debido a su estructura molecular, tamaño y grupos funcionales (Vosshall, 2015). Aunque ambas teorías han demostrado cierta validez, la teoría con más aceptación es la de la forma, llegando incluso a concederse el Nobel de Medicina en 2004 a Buck y Axel (1991) por sus trabajos sobre la interacción odorantes-receptores-córtex.

Los receptores de odorantes están situados en las células olfativas en la cavidad nasal (Figura 2.1). Cada célula olfativa expresa únicamente un tipo de receptor específico para

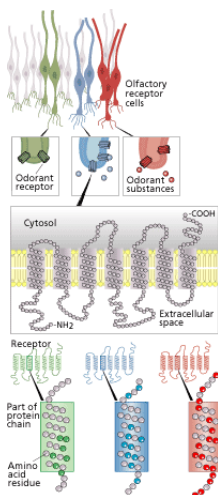


Figura 2.1: Células receptoras del sistema olfativo (Premio Nobel Medicina 2004 (Buck y Axel, 1991)).

un odorante concreto, pudiendo cada receptor detectar solamente un número limitado de sustancias odorantes. Cada receptor consiste en una cadena proteica que atraviesa la membrana celular en siete ocasiones. Cuando una sustancia odorante alcanza el receptor, la forma de la cadena proteica se ve alterada, produciendo la activación de una señal eléctrica transmitida por el sistema nervioso al cerebro. Las diferencias entre los diferentes receptores radican en la ligera variación entre las composición de sus aminoácidos en la cadena proteica.

Odorant receptors	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	Description
A															rancid, sour, goat-like
B															sweet, herbal, woody
C															rancid, sour, sweaty
D															violet, sweet, woody
E															rancid, sour, repulsive
F															sweet, orange, rose
G															waxy, cheese, nut-like
H															fresh, rose, oily floral

Figura 2.2: Posibles relaciones entre sustancias odorantes y receptores del sistema olfativo (Buck y Axel, 1991).

La identidad única de cada sustancia odorante, es decir, su percepción, es el resultado de un análisis combinatorio realizado por la familia de receptores afines a esta sustancia. Los diferentes odorantes puede ser detectados por diferentes combinaciones de receptores y, de este modo, tener diferentes códigos de receptores (Figura 2.2). Estos códigos, que resultan ser una superposición de señales nerviosas, son interpretados en el cerebro y traducidos como percepciones. Esta inmensa cantidad de combinaciones potenciales de receptores es la base de nuestra habilidad para distinguir más de 10000 odorantes diferentes (Buck y Axel, 1991).

2.2. Generación de olores en EDARs

Hoy en día existe cierta preocupación sobre la generación de episodios de olor durante el tratamiento de las aguas residuales, sobre todo episodios agudos de corta duración. Durante la gestión y tratamiento de las aguas residuales las etapas de recolección, transferencia y tratamiento presentan diferentes contribuciones a la generación de olores (Gostelow y Parsons, 2000; Muezzinoglu, 2003).

Los compuestos característicos que pueden aparecer en las emisiones se pueden clasificar como gases orgánicos, inorgánicos y vapores. La mayoría de estos gases proceden de la descomposición de la materia orgánica con contenido en nitrógeno y azufre en condiciones anaerobias. En un trabajo de caracterización de las emisiones de EDARs, Hobson (1995) encontró que el sulfuro de hidrógeno, el dióxido de carbono y el metano son sus principales gases constituyentes, aunque el olor característico esté más asociado a la presencia del sulfuro de hidrógeno.

Muezzinoglu (2003) y posteriormente Young et al. (2013) identificaron mercaptanos, compuestos orgánicos azufrados y aminas durante el transporte del agua residual en la red de alcantarillado. Como consecuencia de descargas industriales en la red, se pueden también encontrar ácidos orgánicos y cetonas como parte de los gases.

Gostelow et al. (2001) propusieron una interesante clasificación de las fuentes de emisión en EDARs tal y como se presenta a continuación:

- Fuentes que promueven la transferencia de materia cuando las sustancias odorantes ya se han formado, por ejemplo, desarenadores/desengrasadores, reactores de lodos aerobios.
- Fuentes donde se generan nuevos odorantes, por ejemplo, sedimentadores primarios o secundarios, tanques de espesamiento.

Según Hobson (1995) las principales fuentes emisoras en el proceso de tratamiento del agua residual se sitúan en la entrada de la planta, donde el agua presenta condiciones sépticas, y/o durante la línea de tratamiento de lodos donde debido a las condiciones anaerobias del entorno se pueden generar nuevos compuestos odorantes. Así mismo, otras unidades de proceso como los sedimentadores primarios pueden favorecer la emisión de odorantes previamente generados aguas arriba debido a su gran área superficial que favorece el intercambio con la atmósfera. Por otro lado, si el caudal de purga de lodo no es suficiente para eliminar la actividad anaerobia en el fondo del tanque, nuevas sustancias se podrían generar en el mismo.

Capelli et al. (2009) llevaron a cabo un estudio de las emisiones de olor procedentes de 17 EDARs en Italia, donde mostraron que el valor promedio de emisión de olor de una EDAR era independiente de su tamaño, destacando entonces que las emisiones de olor en este tipo de instalaciones es un problema habitual e intrínseco. Al igual que postuló Hobson (1995), Capelli et al. (2009) también realizaron estudios mediante olfatometría dinámica y encontraron que la principal fuente emisora de olor se encuentra al principio del tratamiento, mientras que a medida que el proceso de depuración continúa, las emisiones van disminuyendo. Estos resultados sugieren que el sistema de alcantarillado y transporte

del agua residual presenta mayor influencia en la generación del olor que las etapas de tratamiento.

Si se comparan estos resultados con estudios previos subjetivos, Stuetz et al. (1999) realizaron una serie de encuestas a los operarios de las EDARs en Alemania y Francia con el fin de identificar las unidades de proceso donde se concentraban mayoritariamente los olores (Figura 2.3). Estos resultados subjetivos parecen diferir de los aportados por Capelli et al. (2009) mediante olfatometría dinámica; sin embargo, sigue siendo importante la aportación al olor de las primeras etapas de tratamiento, si bien en este caso se consideran el tratamiento primario y el tratamiento de los lodos las mayores fuentes emisoras.

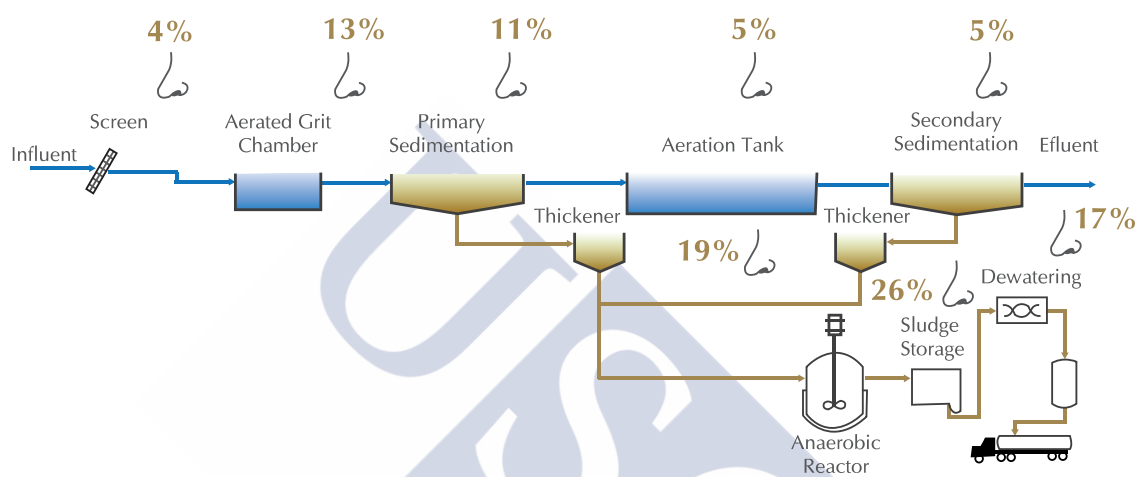


Figura 2.3: Contribución de cada unidad de proceso al total de las emisiones de olor en EDAR. Adaptado de (Stuetz et al., 1999).

Por otra parte, estudios más recientes llevados a cabo por Perez et al. (2012) revelan las mismas conclusiones que la derivadas de observaciones subjetivas, pero al centrarse en el flujo de olor emitido y no en su concentración sus resultados muestran una distribución mucho más uniforme entre las unidades de proceso, incluyendo el reactor aerobio cuya concentración de emisión es mucho más baja que, por ejemplo, los sedimentadores primarios.

En cuanto a los odorantes emitidos, Smet et al. (1999) llegaron a la conclusión que las emisiones características de las EDARs se deben al contenido de VOSCs y sulfuro de hidrógeno producido durante condiciones anaerobias. Los límites de detección olfativos de estas sustancias son muy bajos (Tabla 2.1), lo cuál significa que incluso a muy bajas concentraciones en ambiente, pueden detectarse y generar olores muy desagradables. En este contexto, las sustancias precursoras de VOSCs durante la línea de tratamiento del lodo digerido son los aminoácidos que conforman proteínas con contenido en azufre, como la metionina ($C_5H_{11}NO_2S$) y la cisteína ($C_3H_7NO_2S$). La metionina presenta diferentes rutas de degradación dependiendo de las condiciones de reacción, para producir MT, DMS o sulfuro de hidrógeno. Por otro lado, la ruta de degradación de la cisteína bajo condiciones anaerobias, conduce solamente a la formación de sulfuro de hidrógeno (Du y Parker, 2012).

Esta compleja composición en la mezcla de las emisiones olorosas fue confirmada y am-

Tabla 2.1: Límites de detección olfativa de las principales sustancias presentes en las emisiones de las EDARs (Amoore y Hautala, 1983).

Compuesto	Fórmula	Límite Detección Olfativa ($\mu g m^{-3}$)
Sulfuro de hidrógeno	H_2S	0,5
Dimetil sulfuro	CH_3SCH_3	2,5
Metano Tiol	CH_3SH	1,0
Amoníaco	NH_3	5750

pliada por Lebrero et al. (2013), quienes después de evaluar las actividades durante el manejo de los lodos identificaron no solamente compuestos de azufre reducidos, sino también compuestos aromáticos, terpenos, aldehídos y ácidos grasos volátiles. De acuerdo con este estudio, la dinámica de la formación de estos compuestos odorantes está gobernada principalmente por la fermentación del lodo anaerobio y, más específicamente, por las etapas de hidrólisis y acidogénesis.

2.3. Medición y estimación del olor

La respuesta provocada por el olor en las personas resulta muy subjetiva y difícil de predecir, dado que depende del grado de detección de cada individuo. El principal problema es que el olor es resultado de la interacción de varias especies contenidas en la mezcla. La interacción de los odorantes, cuyos principios todavía no son bien conocidos, influyen en el grado de percepción del olor (Gostelow y Parsons, 2000). Así, para comprender bien la fisiología del olor es necesario distinguir entre sustancias odorantes y olor. El odorante es el compuesto responsable de generar el olor. En cambio, el olor es el efecto percibido cuando el odorante u odorantes han sido detectados e interpretados por el sistema sensitivo.

La gran incógnita todavía sin resolver está en poder establecer una correlación entre la concentración de olor, expresada como concentración de olor en unidades de olor ($OU_E m^{-3}$) o bien como intensidad del olor producido de acuerdo con alguna escala convenida, con la composición química de la mezcla gaseosa (Gostelow et al., 2001; Lacey et al., 2004; van Thriel et al., 2006; Tsai et al., 2008; Lehtinen y Veijanen, 2010). Sin embargo, algunos trabajos han demostrado que existe una función exponencial que establece una relación entre la concentración química y la concentración expresada en unidades de olor. Esta relación, conocida como Ley de Steven, se formula como sigue (Ferreira, 2012):

$$C_{OU} = k_i \cdot C_i^n \quad (2.1)$$

donde $C_{OU,i}$ es la concentración de olor de acuerdo a la norma UNE-EN 13725, k_i el parámetro de proporcionalidad para el compuesto i , n el parámetro exponencial y C_i la concentración química de la especie i .

La ley de Steven (ec. (2.1)) establece una relación de tipo exponencial, cuyos parámetros k y n deben ser calibrados en función de la muestra y el compuesto odorante a relacionar. Cuando se trata de determinar la concentración de olor resultante para mezclas binarias

esta expresión presenta una buena correlación, siempre y cuando el intervalo de aplicación esté fuera del rango 0.4-0.6 en la proporción molar de cada odorante de la mezcla; dentro de ese intervalo, la ley de Steven tiende a sobrestimar la concentración de olor (Ferreira, 2012). La estimación del olor en EDARs utilizando esta expresión ha dado buenos resultados escogiendo como sustancia indicadora del olor al sulfuro de hidrógeno, pero si se escogen otros odorantes, la precisión de la estimación se ve alterada negativamente (Gostelow et al., 2001; Lehtinen y Veijanen, 2010). Un ejemplo de ello es el uso del amoníaco, con el que no se puede establecer relación alguna entre olor y concentración química mediante el uso de esta expresión, resultado que puede deberse a que el estímulo producido por el amoníaco persiste más en el tiempo aunque su concentración en ambiente haya disminuido, como consecuencia a su mayor afinidad por las células receptoras en el epitelio nasal (Tsai et al., 2008). Además, a día de hoy no hay resultados concluyentes sobre la interacción de compuestos odorantes y su efecto sobre el olor, a excepción de compuestos reducidos de azufre para las emisiones de olor procedentes de EDARs.

2.3.1. Nariz electrónica: Medición automática del olor

El uso de modelos de dispersión atmosférica para estimar el olor ambiente es un método factible y utilizado. Pero estos modelos necesitan de datos de caracterización de las emisiones lo más certeros posibles para disminuir la incertidumbre de sus resultados. Debido a la falta de información disponible sobre las variaciones diurnas y/o estacionales en las tasas de emisión de olor, comúnmente se utiliza un valor promedio de emisión, agregando una gran incertidumbre en los resultados obtenidos (Romain et al., 2013).

El Comité Europeo de Normalización ha establecido un método estándar de medición del olor basado en procedimiento subjetivos basados en la olfatometría dinámica llevada a cabo por un grupo de personas llamado *panel olfatométrico*. Este esfuerzo de estandarización se materializó con la publicación de la norma UNE-EN 1372 (CEN, 2004).

Por otra parte, con el fin de disminuir la subjetividad en los análisis se han desarrollado dispositivos electrónicos basados mayoritariamente en óxidos metálicos, polímeros conductores y metales catalíticos. Las respuestas relativas de los sensores se pueden utilizar para generar un perfil, o huella única, del olor, para posteriormente mediante técnicas de reconocimiento de patrones y/o redes neuronales establecer la relación entre el olor con la señal generada por el dispositivo (Stuetz et al., 1999).

Cada dispositivo o nariz electrónica (e-nose) está compuesto por una serie de diferentes transductores en serie, cada uno específico de un único compuesto o grupo funcional, transmitiendo una señal eléctrica a un comparador que establece una relación entre las respuestas de los transductores y la intensidad/concentración de olor. La respuesta a la señal puede ser una combinación de las respuestas de dos o más transductores para el mismo odorante (Persaud y Dodd, 1982).

Aunque estos dispositivos se puedan utilizar para un monitoreo en continuo de las emisiones, presentan un serio problema de estabilidad de la señal frente a cambios ambientales en variables como la temperatura y la humedad, sobre todo cuando se utilizan óxidos metálicos (Capelli et al., 2013; Muñoz et al., 2010). Aún a pesar de estas limitaciones las

narices electrónicas se han usado como instrumentos de campo para medida ambiental e incluso en instalaciones industriales. Un ejemplo de ello es su uso durante el proceso de digestión anaerobia, donde monitoreando mediante e-nose el biogás de salida se puede obtener una velocidad de respuesta mayor que solamente midiendo el contenido de metano cuando ocurren sobrecargas orgánicas en la corriente de entrada al reactor (Adam et al., 2013). Otras instalaciones con problemas habituales de emisiones de mal olor son las plantas de compostaje, en las que al monitorear las señales anómalas registradas por la e-nose se posibilita la toma de decisiones de medidas correctoras para paliar el impacto del olor en el entorno (Mantovani et al., 2010). La elevada selectividad de estos sensores permite reconocer específicamente para un proceso el patrón del olor, pero estos sensores también presentan interferencias con otras sustancias. Una solución comercialmente adoptada es la de instalar en paralelo diferentes e-noses, cada una con un patrón de reconocimiento diferente, con el fin de obtener una distribución de diferentes señales, traducándose en un mejor perfil del olor (Pinheiro et al., 2002).

Sin embargo, las narices electrónicas no presentan buena sensibilidad a bajas concentraciones, circunstancia que suele darse con los principales odorantes como es el caso del sulfuro de hidrógeno. Además, estos dispositivos se desarrollan de manera específica para ser sensibles a determinados compuestos presentes en el patrón del olor a reconocer para diferentes actividades industriales (Albert et al., 2000; Arshak et al., 2004).

2.3.2. Estimación del olor

Si no se dispone de medidas resulta necesario estimar el olor para predecir su tasa de emisión a la atmósfera a partir del uso de parámetros de actividad, ya sea a nivel de la planta entera o a nivel de cada unidad de proceso. Existen varias guías gubernamentales que proveen procedimientos para estimar los valores de emisión de olor aplicables a plantas de tratamiento de aguas residuales (USEPA, 1997). Concretamente, el *inventario nacional de contaminantes* de Australia (NSWEPA, 2001) describe diferentes métodos, priorizando desde el más al menos preciso en el siguiente orden:

1. Muestreo o medición directa: cuantificar la tasa de emisión asociada a la emisión, con elevado coste.
2. Balance de materia: identificar las cantidades de entrada y salida de la sustancia asociada al olor referida a un volumen de control.
3. Otros cálculos ingenieriles: ecuaciones empíricas basadas en transferencia de materia y equilibrio líquido-gas. Aumenta la complejidad del cálculo al ir añadiendo más unidades de proceso.
4. Factores de emisión (FE): las tasas de emisión se obtienen a partir de la selección de los parámetros de actividad adecuados y sus correspondientes FE, obtenidos generalmente de una base de datos con unidades de proceso similares.

El uso de factores de emisión resulta ser una herramienta ampliamente utilizada de estimación de emisiones cuando no hay otra información disponible. Incluso aunque este

método resulta ser el menos preciso es el más utilizado en la estimación de emisiones de olor industriales.

El factor de emisión es un valor representativo del flujo másico total emitido directamente a la atmósfera relacionado con la actividad/proceso donde es generado. Los FE son una herramienta muy usada debido a su simplicidad al establecer una relación lineal entre el parámetro de actividad seleccionado y la emisión (ec. (2.2)), permitiendo la obtención de las emisiones para diferentes fuentes, ya sean puntuales, área o volumétricas, tal y como se describe en el documento AP-42 (USEPA, 1995).

$$E_{i,j} = A_{i,j} \cdot FE_{i,j} \quad (2.2)$$

donde, $A_{i,j}$ es el parámetro de actividad del proceso i responsable de la emisión del contaminante j , $FE_{i,j}$ es el factor de emisión de la especie contaminante i para el proceso j y $E_{i,j}$ es el flujo másico o tasa de emisión de la especie contaminante i debida al proceso j .

En muchos casos los factores de emisión se obtienen a partir de medidas puntuales y asumiendo que el proceso emisor está operando durante un tiempo suficientemente largo representativo de condiciones estacionarias, estableciendo una relación lineal entre las emisiones y la actividad del proceso dentro de ese rango de operación pseudo-estacionario.

Aún con estas limitaciones, en la última década la comunidad científica ha desarrollado algunos modelos matemáticos para poder estimar de las emisiones atmosféricas de las EDARs. Un ejemplo de ello es el modelo WATER9 (USEPA, 2001) el cuál incluye una gran base de datos de propiedades físico-químicas, principalmente de COVs a los que está enfocado, y que están presentes durante el tratamiento de las aguas residuales (Maïzi et al., 2010).

Desafortunadamente, los métodos de estimación de emisiones atmosféricas basados en FE parecen no ser los más apropiados para establecer estrategias de control por diferentes motivos. Primeramente, estos métodos están fundamentados en una operación estacionaria del proceso, no teniendo en cuenta el efecto de perturbaciones en el proceso que afectan a la dinámica de las emisiones (Flores-Alsina et al., 2011). Por otro lado, no se considera el efecto de los cambios sufridos en variables como la carga orgánica de la corriente de entrada (diaria, semanal y estacional), temperatura (verano/invierno) y condiciones operacionales (oxígeno disuelto, tiempo de residencia de sólidos y relación demanda química de oxígeno (DQO)/nitrógeno) sobre las emisiones atmosféricas. Por otro lado, los resultados de este enfoque tienden a sobreestimar las tasas de emisión como consecuencia del valor obtenido del coeficiente de transferencia de materia durante operaciones estacionarias, un valor que se ve alterado en ciertas unidades debido, por ejemplo, a las variaciones en la temperatura ambiente o al grado de turbulencia.

Dado lo anterior, se necesita disponer de modelos dinámicos de cada unidad de proceso para obtener estimaciones de las emisiones más realistas, tanto a nivel de proceso unitario como mediante su integración para obtener el global de la planta.

2.4. Modelización del potencial de producción de olor en unidades de proceso EDARs

2.4.1. Reactor de lodos activos

Típicamente, un reactor de lodos activos es un tanque de oxidación donde la materia orgánica y el nitrógeno contenido en el agua residual son degradados por acción microbológica. Dentro del reactor coexisten diferentes grupos de poblaciones microbianas de acuerdo a los distintos sustratos presentes en el medio. Las principales poblaciones se corresponden al grupo de las bacterias aerobias heterótrofas que descomponen la fuente orgánica de carbono en dióxido de carbono, bacterias heterótrofas anóxicas que transforman la materia orgánica en dióxido de carbono y amonio, y las bacterias autótrofas aerobias, las cuáles transforman el amonio en nitrito/nitrato utilizando fuente de carbono inorgánico (Henze et al., 1987).

El modelo ASM1 de lodos activos fue desarrollado por Henze et al. (1987) con el objetivo de describir el comportamiento biológico del reactor de oxidación aerobia y sus reacciones de transformación basándose en balances de DQO. Posteriormente se realizaron modificaciones de este modelo, tales como el modelo ASM2 (Henze et al., 1999) y el modelo ASM3 modificado (Zhou, 2013). Básicamente, estos modelos incluyeron los procesos de hidrólisis, desnitrificación por acción de microorganismos heterótrofos y nitrificación heterótrofa.

Respecto a la generación de olor, ninguno de estos modelos incluye la formación y liberación de ningún compuesto odorante importante. Por ejemplo, durante la etapa de hidrólisis se pueden generar varios precursores de emisiones olorosas, tales como HAPs (Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos), COVs, VOSC's o AGVs (ácidos grasos volátiles), pero ninguno de ellos está considerado dentro de los modelos ASM, evidenciando una falta de información respecto a la generación de olor en estas unidades.

Por otra parte, aunque la modelización de la generación de olor en los reactores aerobios no había sido foco de atención hasta ahora, sí lo ha sido la medición y caracterización de sus emisiones (Gostelow et al., 2001; Sironi et al., 2006; Jeon et al., 2009; Zarra et al., 2009; Stellacci et al., 2010). En estos trabajos se destaca la gran contribución de estas unidades a la emisión de olor de la planta debido a la elevada turbulencia generada por los sistemas de aireación, favoreciendo la desorción del medio líquido a la atmósfera de los compuestos olorosos generados.

2.4.2. Digestión anaerobia

El tratamiento de digestión anaerobia consiste en la transformación de la materia orgánica contenida en la corriente de entrada al sistema bajo condiciones de muy bajo potencial redox en una mezcla gaseosa, principalmente formada por metano y dióxido de carbono. El proceso completo se representa generalmente como varias etapas de transformación llevadas a cabo por diferentes grupos microbianos que establecen entre sí relaciones de simbiosis (Batstone et al., 2002).

El proceso de digestión anaerobia ha sido ampliamente estudiado desde principio de los años 70, desarrollando y utilizando la modelización matemática para comprender el comportamiento del sistema. El modelo de referencia y más utilizado es el ADM1 desarrollado por Batstone et al. (2002) y en el cual se han introducido numerosas modificaciones para incluir algunos procesos específicos, tal como la generación de algunos compuestos odorantes (Parker y Wu, 2006).

En especial, la generación de olor debido a la presencia de sulfuro de hidrógeno ha captado la atención de la comunidad científica encargada del desarrollo de modelos de digestión anaerobia. La formación de sulfuro de hidrógeno puede suceder en condiciones anóxicas y/o anaerobias, tanto en reactores como en la red de transporte o en tanques de bombeo por acción de bacterias sulfato reductoras (Sharma et al., 2008).

Los principales mecanismos de formación del sulfuro de hidrógeno corresponden a dos rutas de degradación: transformación de los aminoácidos y reducción del sulfato por acción de bacterias sulfato reductoras. Las bacterias sulfato reductoras utilizan tanto el sulfato como los ácidos grasos volátiles presentes en el medio para su crecimiento. De este modo, las bacterias sulfato reductoras pueden competir con las *archaeas* metanogénicas por la fuente de carbono (AGV) e incluso inhibir su crecimiento por la presencia de sulfuro de hidrógeno en el medio acuoso (Kalyuzhnyi et al., 1998; Chen et al., 2008). Este mecanismo es el dominante cuando se tratan aguas con elevadas concentraciones de sulfato, tales como agua de mar o en lugares donde el suelo presenta vetas de pirita o actividad de extracción mineral. Sin embargo, el otro mecanismo de formación del sulfuro de hidrógeno a partir de AGV prevalece cuando se tratan aguas con elevado contenido en material proteico, como en industrias de procesamiento de alimentos y/o animales (Peu et al., 2012). El principal aminoácido precursor de su formación es la metionina ($C_5H_{11}NO_2S$), encontrándose mayoritariamente en las semillas de algunos vegetales.

Los modelos actuales incorporan algunas sustancias promotoras del olor responsables de las emisiones de olor, utilizando de manera general, cinéticas de primer orden o de tipo Monod tanto para su generación como para su consumo (Parker y Wu, 2006). Estos modelos sirven como marco general para establecer estrategias de control y reducción de olores aunque solamente consideren un escaso número de odorantes. La especial importancia en el desarrollo de modelos que permitan predecir la liberación del sulfuro de hidrógeno a la atmósfera reside en que este compuesto se utiliza como *sustancia trazadora* del olor para predecir posteriormente la intensidad/concentración del olor a través de la Ley de Steven (ec. (2.1)) (Gostelow et al., 2001; Peu et al., 2012).

2.4.3. Tanques de sedimentación y espesamiento

Los procesos de sedimentación permiten la separación de los sólidos contenidos en el seno del agua residual y la fase líquida. La naturaleza de los sólidos puede ser tanto materia orgánica como inorgánica, depositándose en el fondo de los tanques. Este depósito de material favorece la creación de zonas anóxicas y/o anaerobias, las cuáles facilitan la generación de compuestos promotores de emisiones olorosas, siempre y cuando los sólidos no se eliminen del sistema con la frecuencia adecuada (Stellacci et al., 2010).

La línea de tratamiento de lodos ha sido identificada en varios trabajos como la principal fuente de emisión de olores desagradables, alojando decenas de diferentes compuestos (Lebrero et al., 2013). En la mayoría de los casos, la formación de compuestos con un tono hedónico desagradable se lleva a cabo cuando en el sistema proliferan condiciones anóxicas o anaerobias. Estas condiciones se pueden desarrollar durante el proceso de sedimentación o espesamiento cuando el tiempo de residencia de los sólidos no es el apropiado como consecuencia de un bajo caudal de purga. Bajo estas condiciones, la fermentación de la materia orgánica remanente puede producir COVs y compuestos derivados del azufre por acción de las bacterias sulfato reductoras, pudiendo ser transferidos posteriormente a través de la interfase líquido-gas directamente a la atmósfera. Por este motivo, la modelización del comportamiento dinámico de estas unidades puede ayudar a evitar la proliferación de ambientes anóxicos o anaerobios en su interior (como se describe en el Capítulo 4).

El modelo matemático que representa la dinámica de la concentración de sólidos dentro un sedimentador más ampliamente utilizado, tanto de aplicación industrial como de investigación, fue desarrollado por Takacs et al. (1991). El modelo utiliza un enfoque de *tanques en series* con el fin de realizar una discretización vertical del balance de materia tridimensional en coordenadas cartesianas expresado como una ecuación en derivadas parciales (EDP). La unidad se discretiza en n capas, donde cada una de ellas presenta su propio balance de materia asumiendo homogeneidad dentro de su volumen e intercambiando materia con las capas que le precede y sucede. Una limitación subyacente de este enfoque es que el número de discretizaciones o capas se convierte en un parámetro más del modelo, obteniéndose en ocasiones resultados en los perfiles verticales de sólidos muy poco suaves y, perdiendo así, la continuidad proporcionada por la ecuación en derivadas parciales original.

El modelo de Takacs et al. (1991) no incluye ningún tipo de transformación físico-química. Es por ello que algunos trabajos evaluaron el efecto biológico sobre los niveles de nitrato en los sedimentarios secundarios, mostrando que la actividad biológica en estos sistemas es capaz de incrementar la cantidad de nitrato aún no estando en condiciones óptimas para llevar a cabo la reacción.

Recientemente se ha incluido este mismo efecto biológico en la expresión general en derivadas parciales, con resultados positivos tanto en los gradientes de concentración obtenidos en la unidad como en el tiempo de cálculo mediante la aplicación del método de diferencias finitas. Estos resultados permiten abrir una nueva vía de aplicación de estos modelos EDP para las unidades de sedimentación o espesamiento de lodos.

2.5. Modelización integrada de procesos

Dos enfoques generales se han utilizado para la simulación completa de una planta de tratamiento de aguas residuales: la conexión de diferentes modelos de unidades de proceso para simular toda la planta o la utilización de un único modelo general para toda la planta.

El primer enfoque, conocido como interfaces, se basa en el uso de diferentes modelos para simular distintas unidades de tratamiento. Cada modelo presenta su conjunto de variables

de estado, en un principio independientes de las de otros modelos, por lo que se necesita la construcción de interfaces artificiales entre modelos para poder comunicar las salidas de un modelo con las entradas de otro modelo. El uso de interfaces acumula errores y pérdidas de información, además de resultar poco realista al independizar la resolución de procesos que pueden ser análogos en unidades distintas.

Es posible encontrar en la bibliografía modelos para diferentes unidades de proceso, pero tal y como se mencionó con anterioridad, cada modelo suele presentar su propio conjunto de variables de estado. La conexión entre modelos es una herramienta potente, ya que permite expandir los límites del sistema y mejorar la búsqueda del óptimo del proceso completo partir del manejo individual de cada componente del sistema expandido (Benedetti et al., 2004).

El segundo enfoque se basa en la construcción del llamado modelo general, el cuál incluye todas las variables de estado y transformaciones necesarias para reproducir cada proceso que tiene lugar en la planta. En este tipo de modelos, se utilizan las mismas variables de estado y transformaciones físico-químicas para simular cada unidad de proceso, por ende, se evita la necesidad de interfaces que conecte unidades (Ruano et al., 2011). Un ejemplo de modelo general es el Biological Nutrient Removal Model No. 1 (BNRM1) (Seco et al., 2004). Este modelo está basado en el modelo ASM2d (Henze et al., 1999) para la actividad microbiológica del tratamiento secundario, en el modelo de Takacs et al. (1991) para los procesos de sedimentación y espesamiento y en el modelo ADM1 (Batstone et al., 2002) para el tratamiento de digestión anaerobia. En cuanto a la formación de precursores del olor, este modelo no incluye información alguna al respecto, siendo necesaria una modificación del mismo para tareas de gestión de olores en plantas de tratamiento de aguas residuales.

De hecho, a pesar de existir modelos de gestión completa de la planta, ninguno de ellos incluye información sobre la generación de precursores de emisiones olorosas. Porque estos modelos fueron desarrollados con otros objetivos operacionales, tales como el cálculo de la eliminación de la materia orgánica, inhibición de la biomasa, consumo de oxígeno o producción de biogás. Así pues, resulta necesario el desarrollo de un modelo dinámico de emisiones olorosas para describir la formación de compuestos odorantes, que servirá como fuente de entrada a modelos de dispersión atmosférica para poder establecer estrategias de control operacionales que minimicen el impacto odorante en el entorno.

2.6. Modelos atmosféricos y de dispersión

La modelización de la dispersión del olor desde una fuente de emisión necesita información tanto de la caracterización de las emisiones como de las condiciones meteorológicas, tales como velocidad y dirección de viento, y estabilidad atmosférica (De Melo Lisboa et al., 2006). Las condiciones meteorológicas tienen un papel muy importante en la dispersión de contaminantes atmosféricos, sobre todo el grado de turbulencia alcanzado en el ambiente (Maïzi et al., 2010).

Un modelo atmosférico se puede definir como una representación matemática de la dinámica de los procesos físicos, químicos y radiativos que tienen lugar en la atmósfera. Las

ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) suelen ser utilizadas para expresar la dependencia temporal de algún proceso. Sin embargo, las ecuaciones en derivadas parciales son más útiles para describir tanto la dependencia temporal como la espacial de una o varias variables. Estos sistemas de ecuaciones suelen resolverse numéricamente a través de aproximaciones, tales como elementos o diferencias finitas, con el fin de reducir el tiempo de cálculo (Jacobson, 2005).

Un caso particular de modelos atmosféricos son los modelos meteorológicos, los cuales excluyen las transformaciones químicas en la atmósfera (Souto et al., 1998). En el caso de querer obtener predicciones temporales de las variables meteorológicas, se estaría hablando de un modelo de pronóstico o predicción meteorológica. Generalmente los resultados de los modelos meteorológicos son validados frente a observaciones proporcionadas por estaciones de monitoreo en superficie, las cuáles registran típicamente velocidad y dirección de viento, presión atmosférica, temperatura, humedad relativa y precipitación acumulada (Jacobson, 2005). Las principales características de los modelos de predicción meteorológica numéricos más utilizados actualmente se puede encontrar en Kukkonen et al. (2012).

Hasta hace unos años, el modelo de predicción meteorológico de mesoescala más utilizado a nivel de investigación era el MM5, permitiendo el anidado de varios dominios para conseguir resoluciones espaciales más finas. Actualmente se emplea una migración del uso del MM5 al WRF (Weather Research Forecast) debido a la mejora en los algoritmos de resolución implementados, la menor suavidad en sus resultados, lo cuál mejora la influencia del terreno en los resultados atmosféricos obtenidos por el modelo numérico (Bowman, 2009).

En ocasiones, las salidas de los modelos de predicción meteorológica se utilizan como entradas para los modelos de diagnóstico meteorológico con el fin de mejorar la resolución de la malla de resultados, ya que los resultados de los modelos de predicción meteorológica tienen que llegar a un compromiso entre el tiempo de cálculo y el grado de resolución espacio/temporal (Hu et al., 2015). Los modelos de diagnóstico no proporcionan información de pronóstico ni la evolución temporal de las variables meteorológicas, sino que proporcionan campos estacionarios vectoriales en el caso del viento, y escalares en el de la temperatura y otras magnitudes escalares, de gran resolución, pudiendo ser también validados frente a observaciones de estaciones meteorológicas. Como parte del proceso de diagnóstico, la construcción de los campos vectoriales o escalares de mayor resolución puede obtenerse a partir del uso de interpolaciones en función del cuadrado de la distancia, introduciendo observaciones en el dominio además de los valores del modelo numérico, y/o resolviendo de nuevo las ecuaciones de estado y movimiento con reparametrizaciones (Wang et al., 2008).

Por su parte, los modelos de dispersión atmosférica tienen como objetivo describir el movimiento de los contaminantes emitidos desde una o varias fuentes específicas, siendo una interpretación macroscópica del fenómeno microscópico de la dispersión, formulada mediante la ecuación de advección-difusión. Las agencias estatales de medio ambiente suelen sugerir el uso de ciertos modelos regulatorios con el fin de describir y resolver la ecuación de advección-difusión utilizando ecuaciones algebraicas, generalmente basadas en la aproximación gaussiana aplicada en las componentes vertical y horizontal.

En la bibliografía hay disponibles una gran cantidad de modelos de dispersión atmosférica diferentes, cambiando su rango de aplicación, precisión, definición y resolución (Souto et al., 1998). Información más detallada sobre estos modelos se puede encontrar en Holmes y Morawska (2006).

Aunque los procesos de dispersión atmosférica aplicados a compuestos odorantes no difieren de otras especies químicas, existen algunas características intrínsecas a estos contaminantes que resulta necesario adaptar a los modelos de dispersión para su uso. A continuación se ejemplifican algunas de sus características:

- Las escalas tanto temporales como espaciales son menores en la mayor parte de los problemas de dispersión de odorantes.
- A raíz del punto anterior, las concentraciones de odorantes se deben calcular en periodos de tiempo muy pequeños. Alternativamente, se puede utilizar el enfoque *peak to mean* (Schauburger et al., 2012).
- Aunque los modelos de dispersión pueden calcular las concentraciones de los contaminantes en el dominio, en el caso de utilizar odorantes se requiere de una transformación al nivel de olor correspondiente (concentración o intensidad). Algunos modelos de dispersión permiten introducir las tasas de emisión en términos de olor y así obtener directamente el nivel de olor ambiental.

Considerando estas características propias del problema de dispersión de olores, se han desarrollado y aplicado diversos modelos de dispersión (Simms et al., 2000; Piringer et al., 2012).

Los modelos regulatorios de dispersión atmosférica de contaminantes presentan un buen soporte técnico por parte de las agencias gubernamentales y son altamente recomendables como procedimiento inicial de estudio. Al estar estos modelos bajo supervisión estatal generalmente hay gran disponibilidad y fiabilidad de los conjuntos de datos para alimentar los modelos, incluso en estudios de dispersión de olores (Sheridan, 2004; Hayes et al., 2006).

Dentro de los modelos regulatorios destacan principalmente dos de ellos por su mayor aplicación y uso tanto a nivel comercial como de investigación, AERMOD y CALPUFF. AERMOD es un modelo de dispersión de tipo gaussiano en estado estacionario, el cuál incorpora parametrizaciones para modelizar el efecto de la turbulencia en la capa límite atmosférica, así como el efecto de topografía compleja. Sin embargo, como el modelo trabaja en estado estacionario, es necesario incluir el postprocesado de los resultados para estimar las relaciones *peak to mean* y obtener resultados a mayor resolución temporal.

Por otro lado, CALPUFF (Scire et al., 1998) es un modelo lagrangiano no estacionario, multiespecie, multicapa, que incluye además reacciones de transformación, meteorología variable en el espacio y el tiempo, y efectos de deposición húmeda/seca. El enfoque no estacionario lagrangiano mejora los resultados del enfoque estacionario de AERMOD, especialmente cuando se aplica a ubicaciones costeras, muy accidentadas y en el transporte sobre masas de agua (Souto, M.J., 1999). El artículo completo que se ha resumido en este capítulo se adjunta como Anexo A: *Modeling the odor generation in WWTP: an integrated approach review*.



Modelización de la generación de compuestos odorantes en condiciones anaerobias

Un matemático, como un pintor o un poeta, es un fabricante de modelos. Si sus modelos son más duraderos que los de estos últimos, es debido a que están hechos de ideas. Los modelos del matemático, como los del pintor o los del poeta deben ser hermosos. La belleza es la primera prueba; no hay lugar permanente en el mundo para unas matemáticas feas.

Godfrey Harold Hardy (1877-1947)

La aplicación de modelos matemáticos en ingeniería de bioprocesos permite conocer el comportamiento dinámico del proceso, tanto con fines operacionales de monitoreo como para el establecimiento de estrategias de control. Desafortunadamente y aunque se hayan conseguido avances significativos respecto al desarrollo y aplicación de modelos matemáticos en el proceso de digestión anaerobia, todavía persiste el problema de aplicabilidad de los mismos para fines de control. El principal problema radica en la falta de información confiable sobre el comportamiento de algunas variables de estado. Por ejemplo, las *archaeas* metanogénicas son las encargadas, ya sea mediante la vía hidrogenotrófica o acetogénica, de hacer la conversión hasta metano, por lo tanto en los modelos aparece como variable de estado. Su determinación debe hacerse por medio de técnicas de biología molecular *off line* cuya frecuencia de muestreo es mucho menor que la proporcionada por mediciones *on line*. Actualmente, no se disponen de instrumentos de medición en tiempo real para introducir esa información en los modelos, por lo que se recurre al desarrollo de observadores para poder inferir su valor real (Bernard et al., 2001).

En esta línea se puede incluir el modelo ADM1 el cuál, hasta la fecha, se corresponde con el modelo de proceso con mayor número de variables de estado involucradas en el proceso de digestión anaerobia (Donoso-Bravo et al., 2011). Los procesos físico-químicos y biológicos asociados a cada etapa de transformación tienen asociados parámetros que determinan, por ejemplo, el grado de equilibrio termodinámico, la cinética de crecimiento microbiológico o la velocidad de transferencia de materia líquido-gas. El problema radica en que muchos de estos parámetros no presentan valores únicos, sino que su determinación basada en métodos de optimización lineal o no lineal, tiene asociada una incertidumbre

inherente tanto una al método de medición analítico como a la calidad de la información medida respecto al parámetro a determinar. Para ilustrar mejor la incertidumbre asociada a la determinación de los parámetros de un modelo se presenta el siguiente ejemplo.

Supongamos que se tiene un sistema donde un reactivo R se transforma de manera irreversible en un único producto P (ec. (3.1)) de acuerdo con una velocidad de reacción de primer orden (ec. (3.2)), donde el único parámetro a determinar es la constante cinética de primer orden k .



$$\frac{dR(t)}{dt} = -kR(t); \quad \frac{dP(t)}{dt} = kR(t) \quad (3.2)$$

Si se integran las expresiones cinéticas (ec. (3.2)) mediante separación de variables se obtienen las siguientes expresiones que representan los perfiles de concentración de reactivo y producto a lo largo del tiempo:

$$\ln \frac{R(t)}{R(0)} = -kt \rightarrow R(t) = R(0)e^{-kt} \quad (3.3)$$

$$P(t) - P(0) = R(0)(1 - e^{-kt}) \rightarrow P(t) = P(0) + R(0)(1 - e^{-kt}) \quad (3.4)$$

Supongamos ahora que la medición disponible es una combinación lineal del reactivo y el producto, expresada del siguiente modo:

$$y(t) = R(t) + P(t) = R(0)e^{-kt} + P(0) + R(0)(1 - e^{-kt}) = R(0) + P(0) \quad (3.5)$$

En la ecuación (3.5) se muestra que en determinadas ocasiones incluso cuando existe un único parámetro a determinar la disponibilidad y/o la calidad del muestreo puede dificultar su identificación. En cambio, si para el ejemplo expuesto se pudiese determinar por ejemplo la concentración de reactivo a lo largo de tiempo, la constante cinética quedaría inequívocamente determinada por la pendiente de la relación lineal expresada por la ecuación (3.6).

$$\ln \frac{R(t)}{R_0} = -kt \rightarrow \ln R(t) = \ln R_0 - kt \quad (3.6)$$

Como resultado, tanto para reducir el número de parámetros a optimizar como para mejorar la aplicabilidad de los modelos para su uso en control óptimo, se han desarrollado modelos más reducidos con menor número de variables de estado y parámetros asociados. Tal es el caso del modelo AM2 desarrollado por Bernard et al. (2001) en el cuál se reduce el proceso global de digestión anaerobia a dos etapas, acidogénesis y metanogénesis. Cuando la hidrólisis es el paso limitante en todo el proceso, por ejemplo cuando se tratan sustratos particulados de lenta cinética de degradación, resulta necesario incluir la etapa previa de hidrólisis (Vavilin et al., 2008).

Las principales emisiones olorosas emitidas a la atmósfera a partir de la operación de las EDARs están compuestas de diversos gases de naturaleza orgánica, pero pueden ser caracterizadas mayoritariamente en términos del tono hedónico desagradable por compuestos reducidos de azufre, siendo el sulfuro de hidrógeno el principal componente (Parker y Wu, 2006; Wang et al., 2014; Carrera-Chapela et al., 2014). En las aguas residuales urbanas donde el contenido proteico no resulta ser importante, el mecanismo de formación del sulfuro de hidrógeno es principalmente por acción de bacterias sulfato reductoras, las cuáles compiten con las *archaeas* metanogénicas por la fuente de carbono orgánico (Kalyuzhnyi et al., 1998; Fedorovich et al., 2003). Sin embargo, a pesar de la importancia de la generación y emisión de H_2S en la contribución del olor producido en las EDARs este compuesto ha sido vagamente considerado en modelos simplificados de digestión anaerobia (Angelidaki et al., 1999; Parker y Wu, 2006; Barrera et al., 2014).

En el capítulo actual se va a presentar el desarrollo de un modelo mecanístico matemático simplificado para el proceso de digestión anaerobia que tenga en consideración las etapas de hidrólisis y sulfato reducción para modelizar la formación y liberación de sulfuro de hidrógeno. Para ello, se ha desarrollado una metodología sistemática que sirva de marco para el correcto desarrollo y validación de modelos de proceso, con el fin que a posteriori, el modelo pueda ser utilizado para la evaluación del impacto odorante producido por las emisiones asociadas al proceso de degradación anaerobia.

3.1. Metodología

3.1.1. Consideraciones y suposiciones del modelo

La Figura 3.1 muestra el esquema de las rutas bioquímicas de transformación incluidas en el modelo. Se ha usado la misma estequiometría y cinéticas de reacción presentadas por Donoso-Bravo et al. (2009), pero se ha añadido la etapa de sulfato reducción en el modelo.

Nuevamente se ha de tener en cuenta que cualquier modelo es una proyección matemática del proceso real. Por este motivo, se deben realizar algunas consideraciones y simplificaciones razonables para el objetivo, alcance y aplicación del modelo. A continuación se recogen las que subyacen detrás del modelo.

No hay decaimiento de la biomasa:

Aplicando un balance de materia a la biomasa (X_i) contenida en un volumen de control (V) se obtiene,

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{Q}{V} (X_{in} - X_i) + \frac{1}{Y_{X_i/S_i}} \mu(S_i) \cdot X_i - b \cdot X_i \quad (3.7)$$

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{Q}{V} X_{in} + \left(\frac{1}{Y_{X_i/S_i}} \mu(S_i) - \frac{Q}{V} - b \right) \cdot X_i \quad (3.8)$$

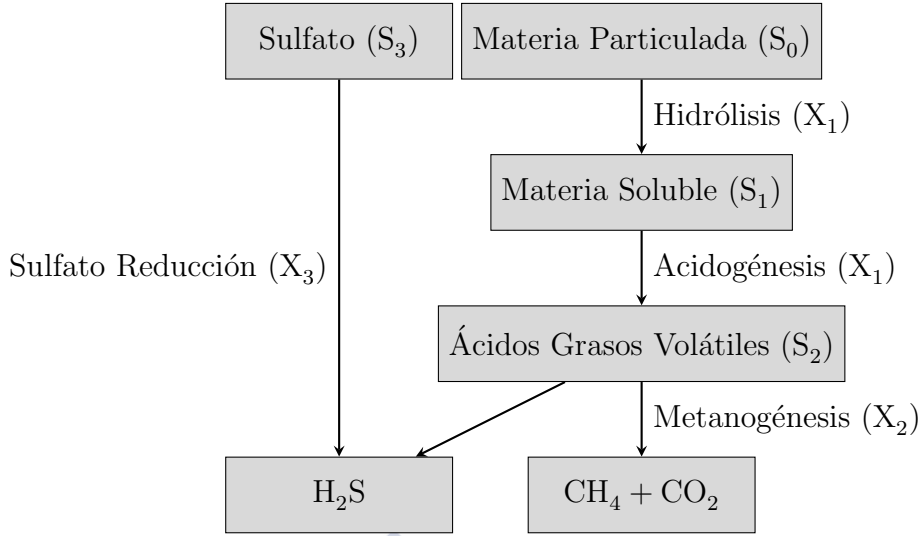


Figura 3.1: Esquema del proceso de digestión anaerobia propuesto en el modelo con la formación de sulfuro de hidrógeno.

En la ec. (3.8) tanto el término de la cinética de crecimiento ($\mu(S_i)$) como la inversa del tiempo de residencia hidráulico ($\frac{Q}{V}$) son funciones estrictamente positivas. Esta afirmación permite despreciar el término del crecimiento celular siempre y cuando se cumpla la siguiente condición:

$$b \ll \left| \frac{1}{Y_{X_i/S_i}} \mu(S_i) - \frac{Q}{V} \right| \quad (3.9)$$

La restricción anterior (ec. (3.9)) se cumple siempre y cuando no se esté operando en condiciones donde $S \rightarrow 0$ y $\frac{Q}{V} \rightarrow 0$, es decir, en una zona de limitación de crecimiento celular por falta de sustrato para la condición $S \rightarrow 0$ y en una operación batch cuando $\frac{Q}{V} \rightarrow 0$.

Los ácidos grasos volátiles totales se representan como equivalentes de acético:

Durante el proceso de acidogénesis se produce la formación de ácidos grasos volátiles (AGV), cuya clasificación química se corresponde con ácidos orgánicos carboxílicos. Principalmente, los ácidos carboxílicos presentes son el ácido acético (CH_3COOH , $pK_a = 4,75$), propiónico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, $pK_a = 4,87$), butírico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$, $pK_a = 4,82$) y valérico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$, $pK_a = 4,86$). La naturaleza monocarboxílica de estos ácidos hace que sus constantes de acidez sean relativamente débiles y muy similares entre ellos.

Se puede definir el grado de disociación de cada ácido monoprótico del siguiente modo:



$$K_a = \frac{\text{CH}_3\text{COO}^- \cdot \text{H}_3\text{O}^+}{\text{CH}_3\text{COOH}} \quad (3.11)$$

$$\alpha = \frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{1}{1 + 10^{(pK_a - pH)}} \quad (3.12)$$

$$0 \leq \alpha \leq 1 \quad (3.13)$$

La Figura 3.2 muestra el grado de disociación α de los ácidos grasos volátiles de acuerdo al pH del medio. Bajo el rango habitual del pH de operación de los digestores anaerobios en torno a la neutralidad, se puede observar que prácticamente la totalidad de los ácidos carboxílicos orgánicos están en su forma libre o protonada. Cuando el pH del medio se sitúa cercano al valor de las constantes de disociación ácidas, las diferencias en el grado de disociación de cada ácido respecto al ácido acético están por debajo del 10 %.

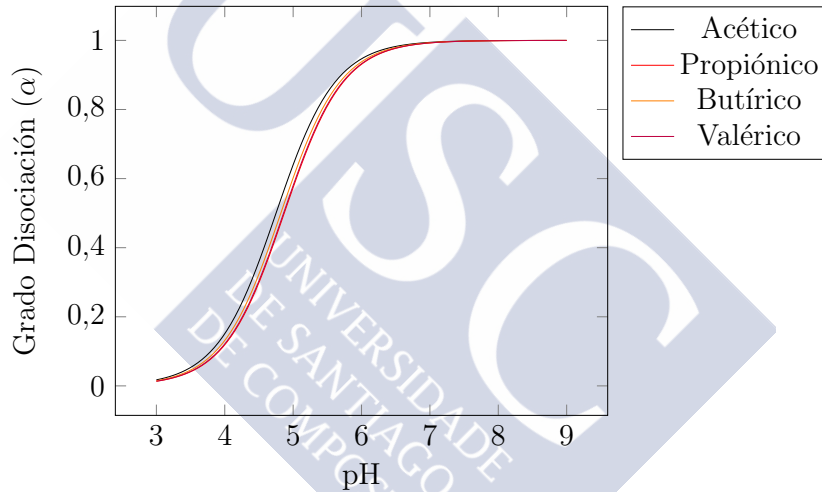


Figura 3.2: Grado de disociación de los ácidos grasos volátiles en función del pH del medio de reacción.

De este modo, debido a la cuasi homogeneidad en su constante de disociación ácida se agrupan todos los ácidos en una única variable de estado con el fin de reducir la dimensión del modelo y, por consiguiente, la incertidumbre en el número de parámetros a identificar.

No se considera la generación de hidrógeno:

La producción de hidrógeno vía digestión anaerobia esté fuertemente influenciada por la presión que ejerce la concentración de protones sobre los equilibrios termodinámicos dependiendo del tipo de sustrato. Generalmente, las condiciones operacionales donde se favorece la acumulación de hidrógeno ocurren con valores de pH ácidos inferiores a 5,5. Si se está operando el sistema en valores tan bajos de pH las poblaciones metanogénicas sufren de inhibición, pudiendo descartar el hidrógeno como variable de estado si y solo si el pH se encuentra por debajo de 5,5 (Khanal et al., 2004).

Como consecuencia de la ausencia de hidrógeno en el sistema, las bacterias sulfato reductoras utilizan los ácidos grasos volátiles como dadores de electrones y el sulfato como aceptor de electrones (Parker y Wu, 2006).

Las únicas especies que contribuyen al pH de acuerdo al balance iónico en el medio son el bicarbonato/dióxido de carbono, ácido acético/acetato, sulfuro de hidrógeno/bisulfuro, sulfato y los protones:

Basándose en la hipótesis de que todos los ácidos orgánicos generados se presentan como equivalentes de acético de acuerdo con los valores muy cercanos de las constantes de acidez, solamente el ácido acético aporta acidez al medio como ácido orgánico.

La corriente de alimentación puede variar en su carácter ácido, por lo que también se incluye un término de entrada de protones al sistema.

La reacción de metanogénesis puede sufrir inhibición cuando el pH baja de 5,5. Para limitar este efecto negativo en la producción de metano, en el medio de reacción se suele agregar algún tampón. El más usual es el formado por el ácido carbónico y el bicarbonato, cuya constante de acidez se sitúa en torno a 6,1. Como su constante de disociación ácida está dentro del rango de operación habitual de los digestores anaerobios se debe considerar la influencia de su equilibrio ácido-base en el pH del medio.

Por otro lado, el sulfuro de hidrógeno también se puede considerar como un ácido inorgánico débil, ya que su constante de disociación ácida está alrededor de 7,1, valor comprendido dentro del rango de operación habitual.

La transferencia del biogás de la fase líquida a la fase gaseosa se basa en la teoría de la doble película de acuerdo al coeficiente global de transferencia de materia $K_L A$ para sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, mientras que se desprecia la solubilización del metano en la fase acuosa:

El fenómeno de transferencia de materia líquido-gas se ha modelizado ampliamente bajo la teoría de la doble película que postula lo siguiente: *La resistencia a la transferencia reside en la existencia de dos películas muy delgadas a ambos lados de la interfase, una por cada fase. Las fases se encuentran en equilibrio con la interfase.* El gradiente de concentración que se produce es lineal en cada una de las películas y nulo fuera de ellas (Treybal, 1980).

De acuerdo con la ecuación de Van't Hoff la constante de solubilidad o de Henry de una especie disminuye con el incremento de temperatura de manera exponencial (ec. (3.14)).

$$H(T) = H^\Theta e^{-\frac{\Delta_{sol}H}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\Theta})} \quad (3.14)$$

El metano presenta una constante de Henry muy baja ($H^\Theta = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}\text{Pa}$), indicando que la proporción de metano gas disuelto es muy baja en condiciones estándar (Sander, 2015).

3.1.2. Modelo biológico

Descripción y esquema del modelo

La primera etapa involucra la solubilización o hidrólisis del sustrato particulado. A continuación, el sustrato complejo soluble es transformado a ácidos grasos volátiles, los cuáles se representan como equivalentes de acético durante la etapa de reacción acidogénica, seguido de la etapa de metanogénesis donde los AGV son convertidos en biogas. El proceso de sulfato reducción ocurre en paralelo a la metanogénesis por acción de las bacterias sulfato reductoras, usando los AGV como dadores de electrones y el sulfato como receptor de electrones. Las estequiometrías de las reacciones consideradas en el modelo son las siguientes:

Hidrólisis:



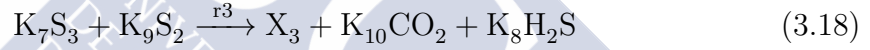
Acidogénesis:



Metanogénesis:



Sulfato Reducción:



Cinéticas de reacción

La transformación que sucede durante la etapa hidrolítica (ec. (3.15)) se puede considerar como una reacción de tipo enzimática llevada a cabo por las bacterias hidrolíticas/acidogénicas, asumiendo que un incremento en la cantidad de enzima extra-celular es consecuencia de un aumento de la cantidad de biomasa, lo que lleva a un incremento en la velocidad de reacción. Este tipo de comportamiento cinético se puede modelizar de acuerdo a una función de tipo Contois, la cuál ha presentado mejores resultados que una cinética de primer orden (Ramirez et al., 2009).

Por otro lado, las funciones de crecimiento de la bacterias acidogénicas y sulfato reductoras se pueden describir adecuadamente mediante las cinéticas de Monod, mientras que las *archaeas* metanogénicas pueden sufrir inhibición acompetitiva por acumulación de AGV, cuyo comportamiento está mejor descrito por una función de Haldane (Bernard et al., 2001; Fedorovich et al., 2003). Así, las velocidades específicas de crecimiento para las cuatro etapas consideradas en el modelo adoptan las siguientes expresiones:

Hidrólisis:

$$r_0 = k_h \cdot \frac{S_0}{K_{s0} \cdot X_1 + S_0} \cdot X_1 \quad (3.19)$$

Acidogénesis:

$$r_1 = \mu_{m1} \cdot \frac{S_1}{K_{s1} + S_1} \cdot X_1 \quad (3.20)$$

Metanogénesis:

$$r_2 = \mu_{m2} \cdot \frac{S_2}{K_{s2} + S_2 + \frac{S_2^2}{K_{I2}}} \cdot X_2 \quad (3.21)$$

Sulfato Reducción:

$$r_3 = \mu_{m3} \cdot \frac{S_2 \cdot S_3}{(K_{s3} + S_2) \cdot (K_{s4} + S_3)} \cdot X_3 \quad (3.22)$$

Balance de materia

Considerando el digestor como un reactor continuo de mezcla completa, el balance de materia para cada variable de estado se puede expresar del siguiente modo:

$$\frac{d\xi_i}{dt} = D \cdot (\xi_{in,i} - \xi_i) + \sum_{j=1}^4 (K_{ij} \cdot r_j) - \rho_i \quad (3.23)$$

Expandiendo la ecuación (3.23) como sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias en forma matricial para describir el proceso de digestión anaerobia mostrado en la Figura 3.1, se obtiene:

$$\xi_i = \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ IC \\ H_2S \\ B \\ Z \\ H^+ \end{pmatrix} ; \quad \xi_{in,i} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ S_{0in} \\ S_{1in} \\ S_{2in} \\ S_{3in} \\ IC_{in} \\ 0 \\ B_{in} \\ Z_{in} \\ H_{in}^+ \end{pmatrix} ; \quad K_{i,j} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ K_0 & -K_1 & 0 & 0 \\ 0 & K_2 & -K_3 & -K_9 \\ 0 & 0 & 0 & -K_7 \\ 0 & K_4 & K_5 & K_{10} \\ 0 & 0 & 0 & K_8 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

$$r_j = \begin{pmatrix} r_0 \\ r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{pmatrix} ; \quad \rho_i = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \rho_{CO_2} \\ \rho_{aH_2S} - \rho_{H_2S} \\ \rho_{aCO_2} \\ 0 \\ -\rho_{H^+} \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

Compuestos iónicos y gaseosos

El cálculo de los equilibrios ácido-base para las especies H_2S y CO_2 se llevó a cabo a partir del balance iónico del medio, expresado como un sistema de ecuaciones algebraico, como sigue:

$$\alpha = \frac{1}{1 + 10^{-pH + pK_{a_{H_2S}}}} \quad (3.26)$$

$$HS^- = \alpha \cdot H_2S \cdot \frac{33}{34} \quad (3.27)$$

$$\phi = Z - S_2 - B - HS^- - S_3 \quad (3.28)$$

$$H^+ = -\frac{\phi}{2} + \frac{\sqrt{\phi^2 + 4 \cdot 1 \cdot 10^{-14}}}{2} \quad (3.29)$$

$$\rho_{a_{CO_2}} = 10^{14} \cdot ((IC - B) \cdot (K_{a_{CO_2}} + H^+) - (K_{a_{CO_2}} \cdot B)) \quad (3.30)$$

$$\rho_{a_{H_2S}} = 10^{14} \cdot (HS^- \cdot (K_{a_{H_2S}} + H^+) - (K_{a_{H_2S}} \cdot H_2S)) \quad (3.31)$$

$$\rho_{CO_2} = K_L A \cdot ((IC - B) - K_{H_{CO_2}} \cdot p_{CO_2}) = K_L A \cdot (CO_2 - K_{H_{CO_2}} \cdot p_{CO_2}) \quad (3.32)$$

$$\rho_{H_2S} = K_L A \cdot (H_2S - 16 \cdot K_{H_{H_2S}} \cdot p_{H_2S}) \quad (3.33)$$

$$\rho_{CH_4} = K_L A \cdot (CH_4 - 64 \cdot K_{H_{CH_4}} \cdot p_{CH_4}) \quad (3.34)$$

$$(3.35)$$

El fenómeno de transferencia de materia líquido-gas se modeliza de acuerdo a la teoría de la doble película, asumiendo el mismo valor del coeficiente global de transferencia para todos los gases, ya que la identificación individual no es posible de acuerdo con el conjunto de datos experimentales disponibles.

3.1.3. Implementación y aplicación del modelo

Para la implementación del modelo, identificación de sus parámetros y validación de los resultados se ha desarrollado un procedimiento sistemático para obtener tanto una respuesta confiable del modelo como para reducir la incertidumbre de los parámetros optimizados, basado en los datos experimentales disponibles (Figure 3.3). La implementación del modelo se desarrolló en el software Matlab2014b[®] y la optimización con su correspondiente toolbox. La resolución numérica del sistema de ecuaciones diferenciales se llevó a cabo mediante la función ode23s, basada en una modificación del algoritmo de Rosenbrock de segundo orden (Walter y Pronzato, 1997).

Análisis de sensibilidad y colinealidad

El primer paso del procedimiento sistemático representado en la Figura 3.3 consiste en realizar un análisis de sensibilidad global (GSA) utilizando una descomposición ANOVA. El análisis de sensibilidad permite distinguir los parámetros más sensibles y su contribución a las variables de salida del modelo. El enfoque de GSA consiste en evaluar el efecto de la variación de un parámetro mientras los demás parámetros varían simultáneamente, cuantificando tanto la contribución individual como las interacciones entre parámetros,

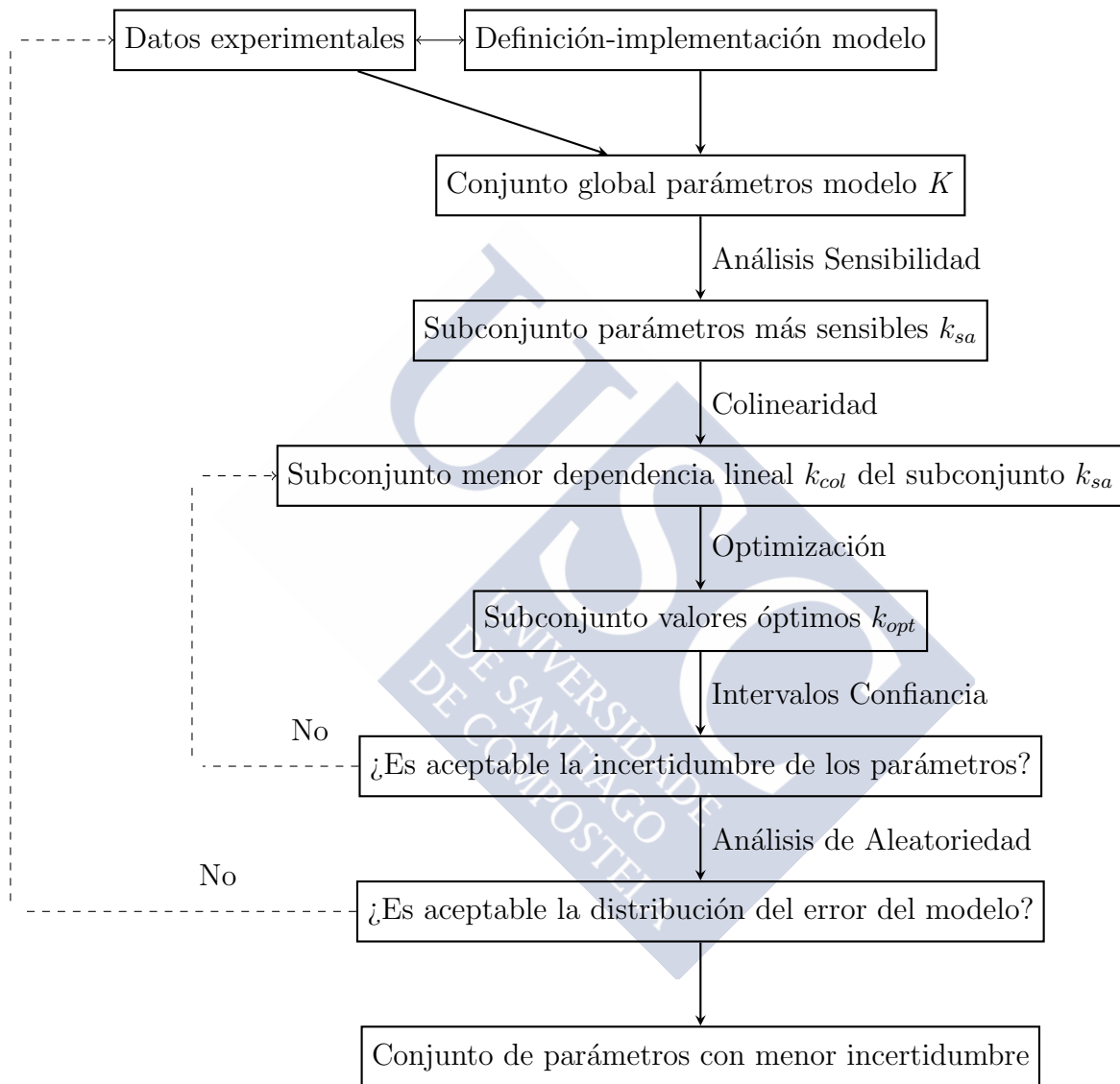


Figura 3.3: Procedimiento sistemático para la implementación, optimización y validación del modelo.

sin depender del punto nominal de partida como sí ocurre en el enfoque local (Saltelli et al., 2010).

Una vez seleccionado el subconjunto de parámetros más sensibles susceptibles de ser identificados (k_{sa}), se procede al análisis de colinealidad. Los parámetros con menor dependencia lineal y/o menor valor en la descomposición de sus autovalores se extraen del conjunto k_{sa} para crear un nuevo subconjunto k_{col} . El subconjunto k_{col} se crea a partir de los perfiles de sensibilidad local (ec. (3.37)) de cada parámetro (Brun y Reichert, 2001).

$$\dot{s}_j = \left[\frac{\partial f}{\partial \xi} \right]_{(\xi, \Theta, t)} + \left[\frac{\partial f}{\partial \Theta_j} \right]_{(\xi, \Theta, t)} ; s_j(0) = 0 \quad (3.36)$$

$$\dot{y}_j = \left[\frac{\partial h}{\partial \xi} \right]_{(\xi, \Theta, t)} s_j + \left[\frac{\partial h}{\partial \Theta_j} \right]_{(\xi, \Theta, t)} ; \frac{\partial y}{\partial \Theta_j}(0) = 0 \quad (3.37)$$

La importancia relativa de cada parámetro sobre las variables de salida del modelo se puede obtener de acuerdo con la información sobre los perfiles de sensibilidad individuales. Si bien esta información representa el grado de influencia de cada parámetro sobre las variables de salida del modelo, es preferible aplicar algún índice estadístico con el fin de visualizar objetivamente el grado de importancia de cada parámetro. Brun y Reichert (2001) sugieren el uso de los siguientes índices:

$$\delta_j^{msqr} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_{ij}^2} \quad (3.38)$$

$$\delta_j^{mabs} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |s_{ij}|} \quad (3.39)$$

$$\delta_j^{mean} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_{ij} \quad (3.40)$$

$$\delta_j^{max} = \max s_{ij} \quad (3.41)$$

$$\delta_j^{min} = \min s_{ij} \quad (3.42)$$

De este modo se puede observar, por ejemplo, que cuando existen grandes diferencias entre los valores de los índices δ_j^{msqr} y δ_j^{mabs} , existe una gran variabilidad o la presencia de valores extremos (outliers). Los índices δ_j^{max} y δ_j^{min} presentan información sobre los límites superior e inferior en los intervalos de variación de los perfiles de sensibilidad.

A continuación, para conocer el grado de identificación de los parámetros del modelo se debe considerar la acción conjunta de todos los parámetros en las variables de salida del

modelo. En particular, hay que prestar especial atención a los efectos de compensación producidos por los parámetros en la respuesta del modelo. Este efecto de compensación se puede identificar buscando el grado de dependencia lineal entre las columnas de la matriz de sensibilidad. Por lo tanto, se puede decir que las columnas de la matriz de sensibilidad son linealmente dependientes o colineales si existe un vector $\beta = (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m)^T$ con $\|\beta\| \neq 0 \ni S\beta = 0$. El problema entonces queda definido como la búsqueda del vector β que minimice el producto $S\beta = 0$, sujeto a $\|\beta\| = 1$.

Con objeto de disponer de un valor que mida el grado de dependencia lineal o colinealidad, Brun y Reichert (2001) definieron el siguiente índice:

$$\gamma_k = \frac{1}{\min_{\|\beta\|=1} \|\tilde{S}_k \beta\|} = \frac{1}{\sqrt{\lambda_k}} \quad (3.43)$$

donde, \tilde{S}_k es una submatriz de dimensiones $n \times k$ que contiene las columnas correspondientes a los parámetros k , y λ_k son los autovalores con menor valor de la matriz $\tilde{S}_k^T \tilde{S}_k$.

Optimización e incertidumbre del modelo

El proceso de optimización no lineal se basa en la búsqueda de los valores óptimos de un conjunto de parámetros que minimicen una función objetivo de acuerdo a un algoritmo de búsqueda. En este caso se optó por utilizar la función de mínimos cuadrados normalizada (ec. (3.44)) para eliminar el efecto del factor de escala para variables con diferente orden magnitud y elevada desviación estándar. Al utilizar la función objetivo de mínimos cuadrados se está suponiendo que los errores de medición presentan una distribución normal con desviación estándar constante.

$$J_{NLS}(\theta) = \sum_{t=1}^N \left(\frac{y_{exp} - \bar{y}_{exp}}{s_{exp}} - \frac{y_{sim}(t, \theta) - \hat{y}_{sim}}{s_{sim}} \right)^2 \quad (3.44)$$

donde J_{LS} es la función objetivo a minimizar, y_{exp} son los datos experimentales medidos, y_{sim} son las variables de salida del modelo, θ representa al conjunto de parámetros a identificar y N al número de mediciones disponibles. Los valores iniciales de los parámetros como punto inicial del algoritmo de búsqueda fueron tomados de la bibliografía (Tabla 3.3), para poder empezar en un punto de búsqueda inicial real y factible.

Un modelo dinámico puede representarse de manera general del siguiente modo:

$$\dot{x} = f(x, \Theta, t); x(0) = x_0(\Theta) \quad (3.45)$$

donde $x(t, \Theta)$ es el vector de estados, Θ es el vector de parámetros y f es el vector de funciones de los estados y parámetros.

Habitualmente, las variables de estado de los modelos biológicos no presentan factibilidad técnica para poder ser cuantificadas, por lo que la información disponible se corresponde con otras variables observables, las cuáles son función de las variables de estado (ec. (3.46)).

$$y_m(t, \Theta) = h(x, \Theta, t) \quad (3.46)$$

Tan importante como la calibración es tener información acerca de la incertidumbre con los valores obtenidos de los parámetros identificados. Un método de aproximación para obtener los intervalos de confianza de los parámetros consiste en la aproximación de la matriz de covarianza a través de la matriz de información de Fisher (ec. (3.47)) (Marsili-Libelli et al., 2003).

$$FIM(\hat{\Theta}) = \sum_{i=1}^{n_t} \left[\frac{\partial y_m}{\partial \Theta} \right]_{(t_i, \hat{\Theta})}^T \Sigma_0^{-1} \left[\frac{\partial y_m}{\partial \Theta} \right]_{(t_i, \hat{\Theta})} \quad (3.47)$$

En la matriz de Fisher hay presente información sobre las sensibilidades locales de los parámetros del modelo respecto a las variables de salida del modelo medidas. Con este método se pueden obtener las regiones o intervalos de confianza (ec. (3.50)) estadísticamente significativas para el grado de confianza deseado:

$$cov(\hat{\Theta}) = FIM^{-1}(\hat{\Theta}, \Sigma_0) \quad (3.48)$$

$$\sigma = diag(cov) \quad (3.49)$$

$$\left[\hat{\Theta}_j \pm 2\sigma_j \right] \quad (3.50)$$

Bandas de predicción

Los intervalos de confianza de los parámetros no se traducen de manera intuitiva en la incertidumbre del modelo. Por ello, se procedió a realizar un remuestreo aleatorio bajo una distribución uniforme con un tamaño de muestra de 10000 para cada parámetro, con el fin de construir un espacio muestral donde se pueden encontrar con una confianza determinada los parámetros óptimos obtenidos. A continuación, se calculan los percentiles 99 y 1 como límites superior e inferior respectivamente, quedando una región acotada donde se mueven las salidas del modelo, definida esta región como bandas de predicción. Esta región permite cuantificar el número de datos experimentales contenidos en ella, entregando información del grado de precisión del modelo de acuerdo con la ecuación (3.51).

$$accuracy(\%) = \frac{y_b}{y_t} \cdot 100 \quad (3.51)$$

donde, y_b son el número de datos experimentales contenidos en la región acotada por los percentiles 99 y 1 e y_t el número total de datos experimentales.

3.1.4. Datos experimentales

Los datos experimentales fueron obtenidos de dos reactores pilotos anaerobios de mezcla completa alimentados con lodo mixto de una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas, con un volumen útil de 200 litros. Ambos reactores operaron en paralelo con el mismo sustrato. La diferencia entre ambos sistemas radica en el sistema de mezcla: En un reactor la mezcla se realizó por recirculación del propio medio de reacción por una bomba peristáltica, mientras que en el otro reactor el sistema de mezcla consiste en inyección de parte del biogás generado con un compresor (Díaz et al., 2011). En la Tabla 3.1 se recogen los datos experimentales utilizados tanto para la etapa de identificación del modelo como en la posterior validación. Las condiciones operacionales corresponden a un tiempo de residencia hidráulico de 20 días, una temperatura de 35 °C, concentración de alimentación de lodo mixto de 94-48 g L⁻¹ y una concentración de NaSO₄ 2.2 g L⁻¹ en la corriente de entrada. Más detalles se pueden encontrar en Díaz et al. (2011).

Durante el almacenamiento del lodo a digerir, incluso a bajas temperaturas, puede continuar la hidrolización de la materia orgánica particulada. Desafortunadamente, las mediciones de la materia orgánica particulada y soluble con una frecuencia diaria para este tipo de sistemas no es una práctica habitual debido tanto al coste directo como al indirecto por las horas del personal. En este caso, la caracterización del lodo de alimentación se realizó con una frecuencia de 3 días. Por lo tanto, para incluir el efecto de hidrolización durante el almacenamiento, se propone un factor de 0.01 para reflejar que, un 1 % de la material orgánica particulada S₀ se solubiliza en S₁.

Tabla 3.1: Identificación de datos experimentados usados en las etapas de optimización y validación.

	Datos Optimización	Datos Validación
Reactor 1	1 - 85	86 -136
Reactor 2	0	1-70

3.2. Resultados y discusión

Los resultados del análisis de sensibilidad global mostraron una elevada influencia de la interacción entre parámetros en las salidas del modelo medidas, descartando que las variables medidas de salida presenten un fuerte grado de dependencia lineal con algún parámetro. Este resultado muestra una gran no linealidad en el modelo, dificultando la tarea posterior de identificación de los valores de los parámetros, al establecerse una dependencia entre ellos.

Las variables medidas expresadas como una combinación de las variables de estado del modelo podrían presumiblemente reflejar una menor influencia en la estimación de los

parámetros ya que, en el caso por ejemplo del dióxido de carbono, su generación es la combinación lineal de dos variables de estado distintas, por acción de la respiración de la biomasa acidogénica y metanogénica, así como de su equilibrio líquido-gas, resultando en varios factores que influyen en su liberación a la fase gaseosa donde se realiza su medición.

Por otro lado, este tipo de operación de los digestores, donde la entrada sufre cambios tanto en su composición como en su caudal, favorece la sensibilidad de las variables de estado debido a la perturbación que genera en las salidas del modelo. Los resultados del análisis de sensibilidad global llevaron a la definición del siguiente subconjunto de parámetros más sensibles, donde los parámetros cinéticos mostraron en líneas generales una menor sensibilidad que los estequiométricos.

$$k_{sa} = \{k_h, K_0, K_1, K_3, K_7, \mu_{1m}, \mu_{2m}, \mu_{3m}, K_{s3}\} \quad (3.52)$$

A continuación, siguiendo el procedimiento desarrollado y mostrado en la Figura (3.3) se debe proceder al análisis de colinealidad. El análisis de sensibilidad por sí sólo no da información alguna sobre la dependencia lineal entre parámetros, pudiendo balancear el efecto del cambio de un parámetro en una variable del modelo con otro signo opuesto. Mediante el análisis de colinealidad se puede seleccionar aquél subconjunto de parámetros cuyos perfiles de sensibilidad sean más independientes, es decir, aquél subconjunto que presente los valores más bajos de los autovalores asociados a la matriz de sensibilidad escalada.

Los resultados del análisis de colinealidad se recogen en la Tabla 3.2. El subconjunto de parámetros de dimensión 9 obtenido difiere del resultado previo del análisis de sensibilidad. Los coeficientes cinéticos k_h , μ_{2m} , μ_{3m} y K_{s3} se han incluido como subconjunto para la identificación.

Tabla 3.2: Subconjunto de parámetros con índice de colinealidad $\gamma < 10$.

Set	K_0	k_h	K_3	K_4	K_7	K_9	μ_{1m}	μ_{2m}	μ_{3m}	K_{s0}	K_{s1}	K_{s3}	K_{s4}	K_{12}
5			X					X	X	X			X	
6	X				X			X		X			X	X
7	X					X	X			X			X	X
8			X	X		X		X		X	X	X	X	
9		X		X		X		X	X	X	X	X		X

El subconjunto de parámetros seleccionado para su identificación fue elegido teniendo en cuenta tanto los resultados del análisis de sensibilidad global como el de colinealidad, ya que ninguno de ellos por sí sólo proporciona información suficiente sobre cuál sería el mejor subconjunto para ser identificado. Entonces, los criterios para la selección del subconjunto son: presentar sensibilidad suficiente respecto a los datos experimentales medidos y que su índice de colinealidad sea menor que 10; aunque no resulte en el subconjunto con menor dimensión de parámetros.

Por esta razón el subconjunto utilizado finalmente para su identificación presenta un compromiso entre elevada sensibilidad (global y local) y baja dependencia lineal ($\gamma_k = 8,7$):

$$\hat{\Theta} = \{k_h, K_1, K_2, K_6, K_7, K_{10}, \mu_{2m}, \mu_{3m}, K_{s3}\} \quad (3.53)$$

La identificación de los parámetros del modelo pertenecientes al subconjunto Θ se realizó con los 85 primeros datos experimentales de operación del reactor 1 tal y como se mostraba en la Tabla 3.1. El resto del conjunto de datos experimentales se han empleado en la primera validación cruzada del modelo.

A la vista de los resultados del modelo, la dinámica de las variables de salida del modelo concuerda con los datos experimentales tanto en la etapa de identificación como en la validación. Al agregar las bandas de predicción se facilita la interpretación de la incertidumbre asociada a los parámetros del modelo y como se propaga en las variables de salida del modelo. Los valores óptimos de los parámetros y sus incertidumbres se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3: Valores óptimos de los parámetros del modelo obtenidos de los datos experimentales del reactor 1 con sus intervalos de confianza (IC) (Díaz et al., 2011).

Parámetro	Valor óptimo (IC)	Valor Referencia (CI)	Autor
k_h	$1.6 \pm (2,7)$	6	(Donoso-Bravo et al., 2009)
K_1	$68 \pm (21)$	$42.14 \pm 18,94$	(Bernard et al., 2001)
K_2	$269 \pm (89)$	$116.5 \pm 113,6$	(Bernard et al., 2001)
K_6	$40 \pm (6)$	453 ± 91	(Bernard et al., 2001)
K_7	$0.734 \pm (0,097)$	0.362 ± 91	(Fedorovich et al., 2003)
K_{10}	$10 \pm (2)$	-	Nuevo parámetro
μ_{2m}	$0.30 \pm (0,05)$	$0.74 \pm 0,9$	(Bernard et al., 2001)
μ_{3m}	$0.79 \pm (2,19)$	1.03	(Fedorovich et al., 2003)
K_{s3}	$0.55 \pm (0,52)$	10^{-4}	(Fedorovich et al., 2003)

Los valores obtenidos de la identificación de los parámetros difieren notablemente de los publicados previamente. Por ejemplo, el valor de la constante de hidrólisis es más cercano a los reportados para lodo primario que para el secundario, evidenciando que las características del lodo mixto están más influenciadas por la presencia de lodo fresco primario que del secundario, cuya cinética de degradación es más rápida. Por otro lado, la constante de afinidad de las bacterias sulfato reductoras es considerablemente mayor que la estimada por Fedorovich et al. (2003), pero esto puede ser resultado de haber considerado todos los ácidos grasos volátiles como equivalentes de acético en el modelo. Esta suposición fuerza a que en esta variable de estado se vean agrupadas otras poblaciones microbianas, cuya constante de afinidad aparente es la identificada como acción de las bacterias sulfato reductoras.

El orden de magnitud de los intervalos de confianza obtenidos está dentro de los órdenes de magnitud de los valores de referencia de los parámetros. Los parámetros cinéticos presentan mayor incertidumbre que los estequiométricos de acuerdo al conjuntos de datos experimentales y variables medidas. La incertidumbre de los parámetros está relacionada tanto con la disponibilidad de las medidas como con las condiciones operacionales, las cuáles no han cambiado en gran medida. Una estrategia de operación que mejora la

identificación de los parámetros y reduce su incertidumbre consiste en realizar pulsos de sustratos, por ejemplo ácidos grasos volátiles, con el fin de provocar la excitación de más variables de estado intermedias y por ende los parámetros relacionados (Batstone et al., 2003).

Generalmente la validación de un modelo de proceso se suele llevar a cabo con un único conjunto de datos experimentales en el mismo sistema. En este caso, se ensayó el comportamiento del modelo con el conjunto de parámetros óptimos frente a los datos experimentales del otro reactor, operado en paralelo con diferente sistema de mezclado. El comportamiento dinámico del sistema aparece bien reflejado en los resultados del modelo, exceptuando cierta sobreestimación del pH probablemente debido a la falta de información sobre especie iónicas en el medio que puedan afectar al balance iónico del modelo, como por ejemplo el amonio.

En resumen, el modelo mecanístico desarrollado para predecir la producción de H_2S a partir de la digestión anaerobia de lodo procedente de una EDAR fue implementado, optimizado y validado con la operación de dos reactores pilotos de mezcla completa. Con el fin de obtener un modelo adecuado, se desarrolló una metodología sistemática que comprende el uso de análisis de sensibilidad local y global, estimación de la incertidumbre de los parámetros y su propagación en las variables de salida del modelo. El modelo desarrollado puede ser utilizado para establecer acciones correctivas con el fin de gestionar la generación de olor resultante del proceso de digestión anaerobia y sus emisiones fugitivas en el sistema de transporte de efluentes.

Los resultados y conclusiones del trabajo resumido en este capítulo han sido publicados en el artículo que se adjunta como el Anexo B: ***Development, identification and validation of a mathematical model of anaerobic digestion of sewage sludge focusing on H_2S formation and transfer.***



Modelo de emisiones atmosféricas de sulfuro de hidrógeno durante la etapa de espesamiento de lodo

*La solución a la
contaminación es la
dilución*

Anónimo

En los últimos años la problemática de los malos olores procedentes de diferentes actividades industriales, está dentro de la planificación de las normativas ambientales en diferentes países.

Una de las limitaciones que surge a la hora de fijar los criterios que tienen que cumplir dichas normativas, está relacionada con los valores de emisión de olores o de odorantes utilizados para, posteriormente, evaluar el nivel de concentración en inmisión. En este marco, las emisiones atmosféricas de diferentes instalaciones industriales suelen presentar oscilaciones en sus valores, incluso aunque el proceso productivo sea en continuo. Estas variaciones que, a priori, deberían deberse a la aleatoriedad intrínseca de los muestreos, se puede ver influenciada por la interacción entre variables en el proceso. Recientemente, Schauburger et al. (2013) manifestaron la necesidad de incluir la dinámica del proceso en la estimación de las emisiones para llevar a cabo con mayor precisión los estudios de impacto odorante.

Sin embargo, este enfoque de emisiones dinámicas basadas en modelos empíricos, como son los factores de emisión, o semi-empíricos, que incluyen además la ecuación de continuidad, se han aplicado discretamente sobre EDAR (Giuliani et al., 2014). La agencia de protección ambiental estadounidense (USEPA) recomienda el uso del software WATER9 como herramienta para la estimación de las emisiones atmosféricas de diferentes constituyentes identificados durante las etapas de colección, transporte, almacenamiento, tratamiento y disposición del agua residual (Meri et al., 2012). Este software de evaluación de las emisiones atmosféricas, así como otros encontrados en el mercado, no considera la dinámica de compuestos odorantes, ya que, su formulación consta de balances de materia individuales en estado estacionario, de los que se deriva un sistema de ecuaciones algebraicas, en lugar de incluir el término dinámico del mismo balance de materia expresándolo

como un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (Carrera-Chapela et al., 2014).

Al aplicar cualquier modelo de dispersión, el grado de incertidumbre de sus resultados es función tanto de las incertidumbres de los valores de los parámetros que incluye como de las variables de entrada al mismo. Dentro de este conjunto de variables de entrada se encuentra la tasa de emisión (S_i) responsable este término de añadir mayor cantidad de materia en el volumen donde se resuelve el balance de materia:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla(\vec{u}C_i) = \nabla(\vec{K} \nabla C_i) + S_i \quad (4.1)$$

Girard et al. (2016) destacaron la importancia de incluir una evaluación previa del grado de incertidumbre del mayor número posible de variables y parámetros incluidos en el modelo. En este análisis aplicado al modelo Polyphemus/Polair 3D destacaron como variables con mayores sensibilidades en el modelo: la altura de la emisión, la tasa de emisión y la parametrización de la turbulencia vertical.

La mayor emisión de compuestos odorantes a la atmósfera tiene lugar, tal y como se presentó en el capítulo 2, durante el tratamiento de los lodos generados. Estas emisiones están compuestas principalmente por COVs, COVss, AGV, H_2S y NH_3 (Capelli et al., 2011). Dentro de este conjunto de sustancias volátiles típicas en las emisiones de las EDAR, el sulfuro de hidrógeno suele ser el compuesto predominante cuando las condiciones de operación de la fuente son anóxicas o anaerobias.

Habitualmente el sulfuro de hidrógeno se ha utilizado como sustancia trazadora del olor debido a la buena correlación mostrada entre su concentración y las medidas olfatómetricas en este tipo de fuentes emisoras (Wang et al., 2014). La liberación de estas sustancias tiene lugar principalmente en superficies abiertas con condiciones hidrodinámicas de flujo calmo, tal como unidades de sedimentación y espesamiento, debido a que se favorece la transferencia de materia líquido-gas al permitir el contacto del aire con la superficie y presentar un gran área de contacto (Capelli et al., 2014).

Aunque algunos de estos odorantes puedan provenir de vertidos industriales, como los COVs, otros compuestos pueden ser generados y/o consumidos por acción biológica en el seno del lecho de lodo (Li y Stenstrom, 2014). Sin embargo, el estudio del impacto de la actividad biológica sobre la formación de odorantes en los espesadores de lodos no ha sido estudiada en profundidad.

A continuación se presenta el desarrollo de un modelo dinámico de emisión de sulfuro de hidrógeno y su ensayo en un espesador de lodo a escala real, con el fin de disponer de una herramienta que permita reflejar el efecto de las variaciones en las condiciones operacionales y la actividad biológica en generación y emisión del odorante, incluyendo también la transferencia de materia líquido-gas.

4.1. Metodología

4.1.1. Modelo dinámico mecanístico de emisiones para un espesador de lodos

Todo modelo matemático es sí mismo es una abstracción de la realidad, que conlleva ciertas simplificaciones e hipótesis con el fin de cumplir el objetivo para el cual fue diseñado. Las suposiciones y simplificaciones subyacentes detrás de este modelo son las siguientes:

Homogeneidad horizontal: Los espesadores de lodos presentan por lo general la siguiente configuración geométrica mostrada en la Figura 4.1 con la consiguiente distribución de flujos.

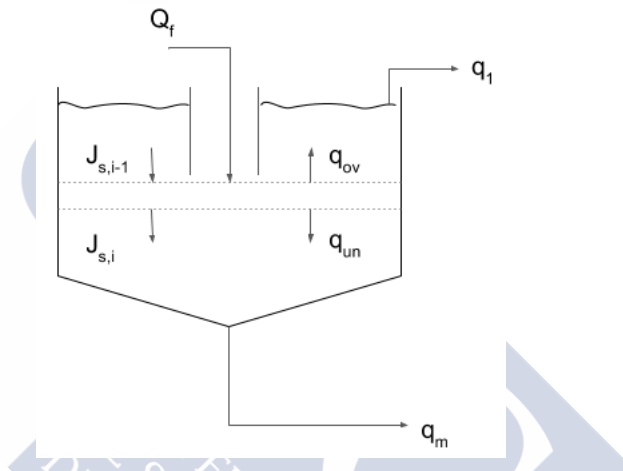


Figura 4.1: Configuración espesador de lodos.

Dado que los flujos dominantes se distribuyen verticalmente (q_{ov}, q_{un}), el vector de velocidades en componentes cartesianas \vec{u} en la ecuación (4.1) se puede aproximar a:

$$\vec{u} \approx \{0, 0, u_z\} \quad (4.2)$$

La ecuación (4.1) nos lleva a postular que si las componentes horizontales del vector de velocidades son prácticamente nulas, se puede considerar igualmente despreciable el gradiente de concentración horizontal, otorgando unas condiciones de homogeneidad en el plano $x - y$.

Difusión molecular despreciable en el eje vertical: La expresión del balance de materia (ec. (4.1)) presenta cuatro términos diferentes, correspondientes al de acumulación, advección, difusión y reacción. El término de difusión molecular representado por el tensor $\nabla \vec{K}$ está conformado por un vector diagonal $\vec{K} = \{K_{xx}, K_{yy}, K_{zz}\}$, representando las difusividades moleculares en las tres componentes cartesianas.

El término de transferencia de materia por difusión molecular se puede despreciar siempre y cuando se cumpla la siguiente restricción:

$$\nabla(\vec{K} \nabla C_i) \ll |\nabla(\vec{u}C_i) + S_i| \quad (4.3)$$

Esta condición se cumple siempre y cuando la condición de flujo hidrodinámico y/o las cinéticas de reacción sean dominantes en el sistema.

Las burbujas de gas alcanzan inmediatamente la superficie líquida: El sistema de espesamiento de lodos se diseña con el fin de realizar una separación bifásica, entre los sólidos contenidos en la corriente de entrada y el líquido en el cuál están contenidos. Adicionalmente, si estas unidades se encuentran después de alguna unidad biológica, como por ejemplo un reactor anaerobio, es posible encontrar en el lodo microorganismos potencialmente activos en cuya ruta metabólica se pueden generar compuestos gaseosos como metano y sulfuro de hidrógeno.

Para poder estimar con certeza el comportamiento dinámico de las burbujas de gas generadas por los microorganismos sería necesario incluir sus dinámicas dentro de la unidad, comenzando por sus parámetros asociados, cuya identificación requiere un ensayo específico y controlado en el laboratorio, de compleja realización, aún más si se pretendiese realizar en un reactor industrial. Por tanto, se ha tomado como medida alternativa, la correspondiente al peor escenario, en el que cada volumen de gas que se genera, alcanza de inmediato la superficie del sistema.

No se considera decaimiento de la biomasa: Aplicando un balance de materia a la biomasa (X_i) contenida en un volumen de control (V) se obtiene,

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{Q}{V} (X_{in} - X_i) + \frac{1}{Y_{X_i/S_i}} \mu(S_i) \cdot X_i - b \cdot X_i \quad (4.4)$$

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{Q}{V} X_{in} + \left(\frac{1}{Y_{X_i/S_i}} \mu(S_i) - \frac{Q}{V} - b \right) \cdot X_i \quad (4.5)$$

En la ecuación anterior (ec. (4.5)) tanto el término de la cinética de crecimiento ($\mu(S_i)$) como la inversa del tiempo de residencia hidráulico ($\frac{Q}{V}$) son funciones estrictamente positivas. Esta afirmación permite despreciar el término del crecimiento celular siempre y cuando se cumpla la siguiente condición:

$$b \ll \left| \frac{1}{Y_{X_i/S_i}} \mu(S_i) - \frac{Q}{V} \right| \quad (4.6)$$

La restricción expresada en la ec.(4.6) se cumple siempre y cuando no se esté operando en condiciones donde $S \rightarrow 0$ y $\frac{Q}{V} \rightarrow 0$, es decir, en una zona de limitación de crecimiento celular por falta de sustrato para la condición $S \rightarrow 0$ y en una operación batch cuando $\frac{Q}{V} \rightarrow 0$.

Presión parcial nula de los gases en la atmósfera: La ley de Dalton postula que *la presión total de una mezcla de gases se puede expresar como la suma de las presiones parciales de cada gas* de acuerdo a la siguiente expresión:

$$P_{total} = \sum_{i=1}^n p_i \quad (4.7)$$

$$p_i = P_{total} \cdot x_i \quad (4.8)$$

donde, P_{total} es la presión total de la mezcla de los gases, p_i la presión parcial de cada gas y x_i la fracción molar de cada gas.

La composición de la atmósfera terrestre a nivel de suelo en fracciones molares se corresponde aproximadamente con: $x_{N_2} = 0,78$ de N_2 , $x_{O_2} = 0,21$ de O_2 , $x_{Ar} = 0,01$ de Ar , siendo el resto de componentes despreciables frente a los tres más abundantes.

Solubilización de los gases en la corriente de entrada: Los espesadores de lodos, dependiendo de la configuración específica de cada planta, suelen estar situados después de los tanques de sedimentación primarios y secundarios y también seguidos después de la unidad de digestión anaerobia. Durante la etapa de digestión anaerobia se genera mayoritariamente dióxido de carbono y metano, pero no hay que olvidar que las cantidades de sulfuro de hidrógeno que se formen pueden rondar el 1-2% (v/v). Aunque las condiciones de operación de los reactores anaerobios suelen estar en el rango mesofílico ($\approx 35^\circ\text{C}$), resulta importante considerar la solubilización tanto del metano como del sulfuro de hidrógeno en el efluente de la unidad. Debido a su baja solubilidad en agua, en el caso del metano, su importancia radica en su elevada fracción molar en el gas ($x_{CH_4} = 0,6$), por su tendencia a transferirse del líquido al gas. En cambio, el sulfuro de hidrógeno es un compuesto con mayor solubilidad que el metano, por lo que es de interés la aplicación de la ley de Henry.

La ley de Henry enuncia que *a una temperatura constante, la cantidad de gas disuelta en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial que ejerce ese gas sobre el líquido*, de acuerdo con la expresión:

$$c = k_H p \quad (4.9)$$

donde, c es la concentración de gas disuelta en el líquido, p es la presión parcial en el gas y k_H es la constante de Henry, la cuál depende de la temperatura, naturaleza del gas y del líquido. La dependencia de la constante de Henry con la temperatura se puede obtener de la ecuación de van't Hoff:

$$\frac{d \ln H}{d(1/T)} = \frac{-\Delta_{sol} H}{R} \quad (4.10)$$

donde H es la constante de Henry, T temperatura, $\Delta_{sol} H$ el calor latente de disolución y R la constante universal de los gases ideales. Integrando la ecuación (4.10) entre una temperatura de referencia T^o y la temperatura de interés, se obtiene:

$$H(T) = H^o e^{\frac{-\Delta_{sol} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^o} \right)} \quad (4.11)$$

En la expresión anterior si se aplica el siguiente límite se denota que la solubilidad de un gas disminuye a medida que aumenta la temperatura.

$$\lim_{T \rightarrow \infty} H(T) = 0 \rightarrow c = 0 \quad (4.12)$$

De esta forma, en el modelo se considera el efecto de la temperatura en la solubilización de los gases para evaluar su efecto en la dinámica de las emisiones procedentes de la unidad de espesado de lodos.

Oscilación sinusoidal de la temperatura ambiente: Típicamente, la evolución diaria de la temperatura superficial diaria medida a 2 metros sobre el terreno presenta una oscilación que sigue un patrón quasi armónico, cambiando su periodo y amplitud en función de la latitud y el día del año. En líneas generales la temperatura tiende a aumentar hasta algunas horas posteriores al cenit debido al retardo en la transferencia de calor desde la superficie al aire que la circunda (Figura 4.2).

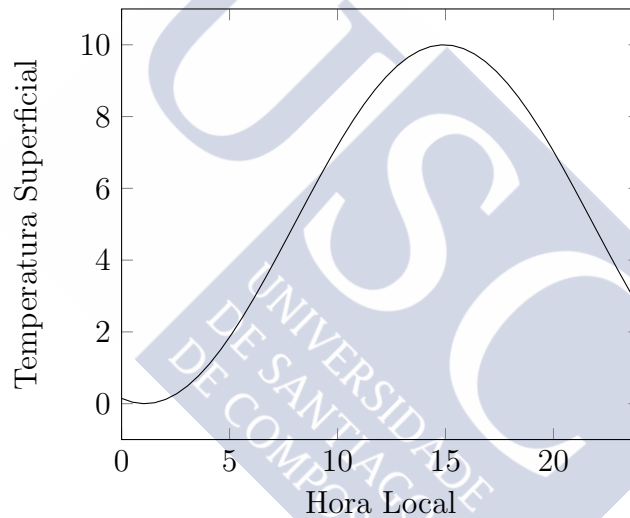


Figura 4.2: Oscilación diaria de la temperatura medida a 2 m de altura sobre el terreno.

Dado que, tanto la solubilidad de los gases (ec. 4.11) y las cinéticas de crecimiento microbiológico (Donoso-Bravo et al., 2009) son funciones de la temperatura, se ha incluido una función armónica de ésta con el fin de visualizar su influencia sobre la emisión de sulfuro de hidrógeno. Por supuesto, esta función puede ser sustituida por registros reales de temperatura superficial para la aplicación del modelo sobre una instalación industrial.

Una vez descritas las hipótesis y aproximaciones adoptadas en el modelo, su estructura está basada en la formulación propuesta por Takacs et al. (1991) para representar el gradiente de concentración de lodo en el eje vertical, aplicando una discretización del balance de materia (ec. (4.1)) utilizando la aproximación de *n tanques en serie*, despreciando el término de difusión molecular y añadiendo el efecto de la reacción química por acción biológica.

Dentro del sistema de espesamiento por gravedad coexisten la materia orgánica particu-

lada, soluble y los compuestos gaseosos. La materia orgánica particulada consiste principalmente en compuestos orgánicos, tal como sustratos complejos y biomasa, así como compuestos recalcitrantes de más difícil degradación e inertes.

La relación entre la concentración de sólidos y la velocidad de sedimentación (Figura 4.3) corresponde a una función empírica (ec. (4.13)) representada por una doble hipérbola en el primer cuadrante (Takacs et al., 1991).

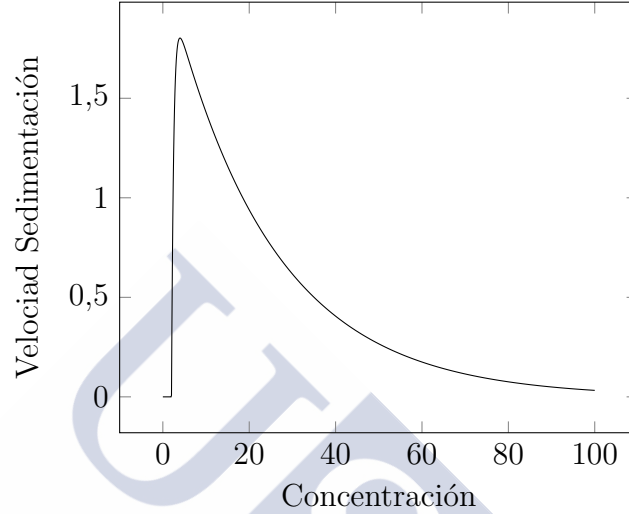


Figura 4.3: Función que relaciona la velocidad de sedimentación con la concentración.

$$V_s(X_i) = V_o \cdot (e^{-r_h(X_i - X_{min})} - e^{-r_p(X_i - X_{min})}) \quad (4.13)$$

donde, V_s es la velocidad de sedimentación, V_o es la velocidad máxima de sedimentación, r_h y r_p son los parámetros característicos del comportamiento de las zonas de alta y baja concentración de sólidos respectivamente, X_{min} es la concentración mínima de sólidos necesaria para formar el aglomerado para empezar a sedimentar y X_i es la concentración de sólidos.

La función que describe la velocidad de sedimentación permite definir el flux de sedimentación en sentido descendente entre capas ($J_{s,i}$), el cuál solamente se aplica a compuestos particulados.

Dado lo anterior, cada balance de materia para cada capa en la que se puede dividir verticalmente el espesador queda conformado del siguiente modo:

Capa superficial ($i = 1$):

$$d \cdot \frac{dX_1^j}{dt} = q_{ov} \cdot X_2^j - q_{ov} \cdot X_1^j - J_{s,1} + S_j(X_i) \cdot d \quad (4.14)$$

Capa zona flujo ascendente ($1 \leq i \leq m$):

$$d \cdot \frac{dX_i^j}{dt} = q_{ov} \cdot X_{i+1}^j - q_{ov} \cdot X_i^j + J_{s,i-1} - J_{s,i} + S_j(X_i) \cdot d \quad (4.15)$$

Capa alimentación ($i = m$):

$$d \cdot \frac{dX_m^j}{dt} = \frac{Q_f}{A} \cdot X_f^j - q_{ov} \cdot X_m^j - q_{un} \cdot X_m^j + J_{s,m-1} - J_{s,m} + S_j(X_m) \cdot d \quad (4.16)$$

Capa zona flujo descendente ($m \leq i \leq n$):

$$d \cdot \frac{dX_i^j}{dt} = q_{un} \cdot X_{i-1}^j - q_{un} \cdot X_i^j + J_{s,i-1} - J_{s,i} + S_j(X_i) \cdot d \quad (4.17)$$

Capa fondo ($i = n$):

$$d \cdot \frac{dX_n^j}{dt} = q_{un} \cdot X_{n-1}^j - q_{un} \cdot X_n^j + J_{s,n-1}d + S_j(X_n) \cdot d \quad (4.18)$$

donde d es la altura de cada capa, X_f^j es la concentración en la capa de alimentación para la variable j , A es el área superficial de cada capa, Q_f es el caudal volumétrico de alimentación, q_{ov} es el flux volumétrico ascendente, q_{un} es el flux volumétrico descendente, $J_{s,i}$ es el flux sedimentación en la capa i y $S_j(X_i)$ es el término de reacción (Takacs et al., 1991).

4.1.2. Modelo biológico anaerobio

El modelo de digestión anaerobia aplicado es una extensión del modelo AM2 desarrollado por Bernard et al. (2001) incluyendo las etapas de hidrólisis y sulfato reducción, con el fin de evaluar la formación y liberación de sulfuro de hidrógeno a la atmósfera (Carrera-Chapela et al., 2016).

Para el ensayo del modelo se asume que la temperatura ambiente generalmente cambia de acuerdo a una función sinusoidal acotada entre una temperatura máxima y mínima diaria (Figura 4.2), modificando su periodo de oscilación estacionalmente de acuerdo al número de horas de sol disponibles. Esta dinámica diaria en la temperatura podría tener un efecto considerable en el término de las cinéticas de reacción (ec. (4.1)), ya que, los microorganismos tienden a incrementar su velocidad específica de crecimiento con la temperatura hasta un punto de inflexión donde se ve inhibido su crecimiento al sobrepasar ese punto (Figura 4.4). Para evaluar este efecto en las cinéticas de crecimiento se incluyó el modelo CTM1 (Donoso-Bravo et al., 2009) para modificar la función de velocidad de crecimiento específica para cada una de las especies microbiológicas descritas en el modelo anaerobio.

La liberación de las especies líquidas susceptibles de ser volatilizadas a la atmósfera puede ser descrita por la teoría de la doble película (ec. (4.19)), donde el coeficiente global de transferencia de materia (K) depende de los coeficientes individuales de la fase líquida (k_l) y de la fase gaseosa (k_g) (Meri et al., 2012).

$$J = k_l \cdot (C_l - C_l^*) = k_g \cdot (C_g - C_g^*) \quad (4.19)$$

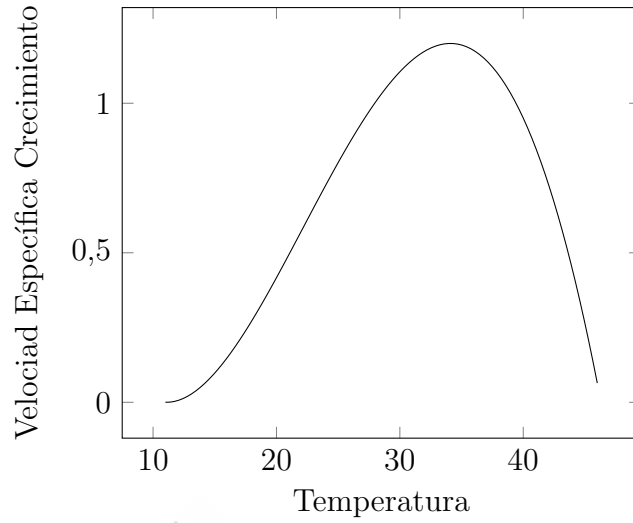


Figura 4.4: Velocidad específica de crecimiento en función de la temperatura.

$$J = K \cdot \left(C_l - \frac{C_g RT}{H} \right) \quad (4.20)$$

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_l} + \frac{RT}{Hk_g} \quad (4.21)$$

donde, C_l y C_g son las concentraciones del componente en las fases líquida y gas, C_l^* y C_g^* las concentraciones de componente en equilibrio en las fases líquida y gas y H es la constante de Henry. El coeficiente individual de transferencia de materia se estima a partir del algoritmo incluido en el modelo regulatorio de emisiones procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales WATER9 aprobado por la USEPA (1997).

4.1.3. Optimización de los parámetros del modelo

Los modelos mecanísticos como en el que se propone presentan un número elevado de parámetros con el fin de poder obtener información sobre las diferentes vías de transformación físico-químicas de las variables de estado definidas. Esta sobre-parametrización que, a priori, se busca para obtener mayor información del proceso, lleva a un aumento en los grados de libertad del sistema, cuyo resultado, dependiendo del conjunto de datos experimentales del que se disponga para identificar los parámetros, puede llevar a elegir valores con un elevado grado de incertidumbre (Donoso-Bravo et al., 2009).

Para reducir la incertidumbre en los valores de los parámetros obtenidos primeramente se debe analizar el grado de sensibilidad que presentan respecto a la información disponible de los datos experimentales. Esta identificación práctica se llevó a cabo utilizando el método del análisis de sensibilidad global a través del módulo en Python SALib (Herman, 17 Marzo 2016).

La calibración de los parámetros del modelo se realizó con datos reales de una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas. Las muestras, tanto de material particulado

como soluble, se extrajeron de un sedimentador de lodos primario mediante un tubo graduado a 10 alturas igualmente distribuidas. Así mismo, se realizaron cinco campañas de muestreo con el fin de obtener el comportamiento dinámico de la unidad a lo largo de 43 días de operación. Tanto el sulfuro de hidrógeno como el pH fueron analizados sobre el terreno con electrodos portátiles, mientras que la materia orgánica total y soluble, sulfato y alcalinidad fueron medidas de acuerdo al Standard Methods for Wastewater Treatment en el laboratorio (Eaton et al., 1998).

El procedimiento de optimización debe empezar estableciendo una condición inicial de los parámetros del modelo. Primeramente se optó por identificar los parámetros del modelo correspondientes a los perfiles de sólidos influenciados por la dinámica de sedimentación por gravedad descrita por la ecuación (4.13), tomando como partida los valores publicados por Takacs et al. (1991) como referencia, utilizando como función objetivo mínimos cuadrados. Más detalles sobre la metodología de desarrollo, análisis de sensibilidad e identificación de parámetros se puede consultar Carrera-Chapela et al. (2016).

4.2. Resultados

Del análisis de sensibilidad global aplicado a los parámetros contenidos en la ecuación (4.13) resultó que un único parámetro, la concentración mínima que permite al lodo agregarse para sedimentar (X_{min}), era identificable basándose en la información experimental disponible. Este parámetro, por sí sólo, recoge aproximadamente un 80 % de toda la varianza del modelo de sedimentación, permitiendo, de este modo, fijar los otros parámetros (V_o , r_h , r_p) en los valores de referencia descritos en Takacs et al. (1991).

El valor óptimo obtenido para $X_{min,95\%} = 1,094 \pm 235 \text{ gm}^{-3}$. El intervalo de confianza se obtuvo utilizando la aproximación Jacobiana en el valor óptimo del parámetro a través de la siguiente expresión:

$$se = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} = \frac{diag(J)diag(J)^T}{N}; ci_{95\%} : (\hat{m} \pm 1,96 \cdot se) \quad (4.22)$$

donde, σ es la desviación estándar de la población real, J es la matriz Jacobiana de la función objetivo evaluada en el óptimo, \hat{m} es la media de la muestra de la población obtenida durante la optimización, se es el error estándar de la muestra de la población, N es el número total de datos experimentales disponibles y $ci_{95\%}$ es el intervalo con un 95 % de confianza.

Los perfiles de sólidos obtenidos por el modelo y los experimentales obtenidos presentan gran similitud y también concordancia con los resultados obtenidos utilizando el modelo de Takacs et al. (1991) como referencia.

La actividad biológica puede tener gran importancia tanto sobre la cantidad de lodo generado, como en la generación de sulfuro de hidrógeno, durante sobrecargas orgánicas e incremento en el almacenamiento de lodo en este tipo de unidades, con la subida de la altura del lecho de lodo. Este tipo de situaciones suelen ocurrir con relativa frecuencia

debido, principalmente, a la escasa capacidad de almacenamiento de lodo después de las unidades de espesamiento y/o sedimentación. Esto conlleva que estas unidades operen ocasionalmente como tanques ecualizadores.

El comportamiento del modelo fue comparado con las mediciones realizadas en la fase líquida, mientras que las emisiones gaseosas fueron estimadas a partir del uso de factores de emisión. Como primera medida de comparación, la inspección visual de los perfiles de la concentración de sulfato presentan un comportamiento más cercano al medido que los perfiles de sulfuro de hidrógeno. Sin embargo, analizando la distribución asociada al error residual para cada una de las variables se refleja que ambas presentan una función de densidad quasi-normal. En el caso del sulfato con un valor medio del bias $\hat{m}_{ci,95\%} = 23 \pm 16 \text{ gm}^{-3}$, indicando que los datos experimentales están contenidos dentro de ese intervalo con un 95 % de confianza. Por otro lado, la función de densidad del error del sulfuro de hidrógeno presentó un valor medio del bias $\hat{m}_{ci,95\%} = 23 \pm 34 \text{ gm}^{-3}$ mostrando igualmente una ligera sobreestimación sobre el promedio, pero visualmente en los perfiles se observa que el modelo tiende a sobreestimar la concentración en el fondo del espesador y subestimarla en la superficie.

La comparación del caudal de sulfuro de hidrógeno gaseoso emitido sobre la superficie del espesador con los factores de emisión obtenidos de Jeon et al. (2009) sugiere que el comportamiento dinámico de las emisiones por ambos métodos concuerdan. Sin embargo, el beneficio de poder contar con un modelo mecanístico de emisiones se manifiesta cuando la dinámica de alguna variable de estado del modelo sufre una desviación sobre su estado anterior. El cambio producido, por ejemplo, en la concentración de sulfato a la entrada del espesador, se ve reflejada en la cantidad de sulfuro de hidrógeno disponible en la fase acuosa y, en consecuencia, en el caudal másico emitido. Esta dinámica no se puede obtener con los factores de emisión disponibles, no reflejando cambios operacionales en las emisiones asociadas a la unidad.

Con el fin de determinar qué variable de entrada al modelo presentaba mayor sensibilidad en las emisiones de sulfuro de hidrógeno, se construyeron las funciones de densidad normales para cada variable de entrada basándose en los valores medidos, de donde se obtuvieron la media y la desviación estándar, únicos parámetros que definen la función de distribución normal. Tomando como base a cada función de densidad se realizaron 1000 simulaciones tomando combinaciones aleatorias de las entradas y se identificó que la temperatura es la variable de proceso que mayor sensibilidad presenta en las emisiones de sulfuro de hidrógeno.

Recapitulando, el trabajo presentado en este capítulo describe el desarrollo y validación de un modelo biológico mecanístico que refleja los cambios en la dinámica de las emisiones de sulfuro de hidrógeno debido a cambios en las variables operacionales y ambientales en el espesamiento del lodo de una planta de tratamiento de aguas residuales. El trabajo pretende resaltar la necesidad de incluir este tipo de modelos como información de entrada para los modelos de dispersión atmosférica, los cuáles se utilizan a posteriori para medidas de regulación ambiental. El artículo completo que se ha resumido en este capítulo se adjunta como Anexo C: *Air emissions from a sludge thickener: dynamic data for air quality models*.



Conclusiones

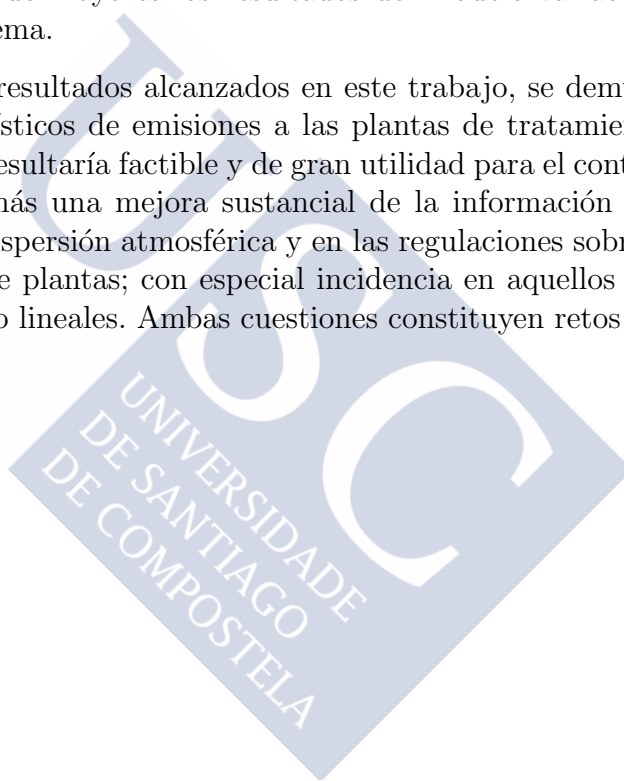
En este trabajo de investigación se han estudiado y modelizado matemáticamente los procesos dinámicos de generación y emisión de odorantes procedentes de EDARs. Como resumen de los resultados alcanzados en este trabajo, se describen a continuación las principales conclusiones del mismo:

1. En lo que respecta al estado del arte sobre el estudio del olor procedente de EDARs, son necesarias mejoras respecto a la caracterización del olor en las diferentes fuentes de emisión para poder desarrollar un modelo más preciso que contemple la integración de las variables de proceso con la emisión de olor. Los modelos matemáticos aplicados a las unidades de proceso necesitan incorporar nuevas características para proporcionar información adecuada a los estudios de calidad del aire y sobre los niveles de olor ambiente en EDARs. Nuevos métodos analíticos, como la integración de la cromatografía gaseosa, espectrofotometría de masa y olfatometría dinámica, podrían aportar un mayor conocimiento sobre el comportamiento de las mezclas complejas que conforman las emisiones olorosas de las EDARs.
2. Respecto a la generación de sulfuro de hidrógeno en condiciones anaerobias, se ha desarrollado e implementado un modelo matemático dinámico, que ha sido validado en un reactor CSTR piloto alimentado con lodo procedente de una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas. Este modelo es capaz de predecir adecuadamente los cambios en el comportamiento dinámico del sistema, con especial hincapié en la composición de la fase gaseosa, logrando una precisión del 90 % respecto al sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono, y un 60 % para el metano, bajo un intervalo de confianza del 99 %.
3. Para el desarrollo e implementación de este modelo de generación de sulfuro de hidrógeno en condiciones anaerobias se ha propuesto y validado una metodología sistemática que sirve como guía general en las etapas de definición, optimización y validación de modelos paramétricos. Esta metodología consta de una integración de diferentes herramientas utilizadas de manera dispersa en la modelización de procesos, tales como el análisis de sensibilidad, el estudio de colinealidad o dependencia lineal de parámetros, análisis de incertidumbre mediante la matriz de información de

Fisher y el análisis de aleatoriedad bajo la representación de la función de distribución resultante del error residual de las predicciones del modelo y las observaciones.

4. También se ha estudiado la dinámica en las emisiones atmosféricas procedentes de la etapa de espesamiento de lodo, que se han estimado mediante el desarrollo, aplicación y validación de un modelo dinámico mecanístico de proceso. Los resultados del modelo representan correctamente los cambios en la dinámica de las emisiones del sulfuro de hidrógeno debido tanto a las variaciones ambientales de temperatura durante el proceso como a los cambios en la composición de la corriente de entrada al espesador. Los resultados de las estimaciones del modelo fueron comparados con éxito frente a medidas experimentales en la fase líquida de sulfato, sulfuro de hidrógeno y contenido en sólidos, así como frente a estimaciones del caudal de emisión atmosférica de sulfuro de hidrógeno proporcionado por el uso de factores de emisión típicos, mostrando mayores los resultados del modelo variaciones acordes con la dinámica del sistema.

Como conclusión final de los resultados alcanzados en este trabajo, se demuestra que la aplicación de modelos mecanísticos de emisiones a las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas (EDARs) resultaría factible y de gran utilidad para el control de dichas plantas, proporcionando además una mejora sustancial de la información de emisiones empleada en los modelos de dispersión atmosférica y en las regulaciones sobre calidad del aire que afectan a este tipo de plantas; con especial incidencia en aquellos procesos que presentan comportamientos no lineales. Ambas cuestiones constituyen retos a desarrollar en futuros trabajos.



Conclusions

In this research the dynamic processes of generation and emission of odorants from WWTP have been studied and mathematically modeled. As a summary of the results achieved in this work, the main conclusions are described below:

1. Regarding the state of the art on the study of odor from WWTPs, improvements are necessary regarding the characterization of the odor in the different emission sources in order to develop a more precise model that contemplates the integration of the process variables with the odor emission. The mathematical models applied to the process units need to incorporate new features to provide adequate information to the studies of air quality and the levels of ambient odor in WWTPs. New analytical methods, such as the integration of gas chromatography, mass spectrophotometry and dynamic olfactometry, could provide a better understanding of the behavior of the complex mixtures that make up the odorous emissions of WWTPs.
2. Regarding the generation of hydrogen sulphide under anaerobic conditions, a dynamic mathematical model has been developed and implemented, which has been validated in a pilot CSTR reactor fed with sludge from an urban wastewater treatment plant. This model is able to predict adequately the changes in the dynamic behavior of the system, with special emphasis on the composition of the gas phase, achieving a precision of 90 % for hydrogen sulphide and carbon dioxide, and 60 % for Methane, under a 99 % confidence interval.
3. For the development and implementation of this model of hydrogen sulphide generation under anaerobic conditions a systematic methodology has been proposed and validated that serves as a general guide in the stages of definition, optimization and validation of parametric models. This methodology consists of an integration of different tools used in a dispersed way in the modeling of processes, such as sensitivity analysis, collinearity study or linear dependence of parameters, uncertainty analysis using the Fisher information matrix and the analysis of randomness under the representation of the distribution function resulting from the residual error of the model predictions and observations.
4. We have also studied the dynamics of atmospheric emissions from the sludge thic-

kening stage, which have been estimated through the development, application and validation of a dynamic mechanistic process model. The results of the model correctly represent changes in the dynamics of hydrogen sulphide emissions due to both the environmental changes in temperature during the process and changes in the composition of the incoming stream to the thickener. The results of the model estimates were successfully compared to experimental measurements in the liquid phase of sulfate, hydrogen sulphide and solids content, as well as estimates of the atmospheric emission of hydrogen sulfide provided by the use of factors of typical emission, showing greater the results of the model variations according to the dynamics of the system.

As a final conclusion of the results achieved in this work, it is demonstrated that the application of mechanistic emission models to urban wastewater treatment plants (WWTPs) would be feasible and of great utility for the control of these plants, also providing an improvement of the emissions information used in atmospheric dispersion models and air quality regulations affecting this type of plants; with special incidence in those processes that present or display nonlinear behaviors. Both issues are challenges to be developed in future work.



Bibliografía

- Adam, G; Lemaigre, S; Romain, A.C; Nicolas, J; Delfosse, P. (2013). Evaluation of an electronic nose for the early detection of organic overload of anaerobic digesters. *Bioprocess Biosyst. Eng.*, 36(1):23–33.
- Albert, K. J; Lewis, N. S; Schauer, C. L; Sotzing, G. A; Stitzel, S. E; Vaid, T. P; Walt, D. R. (2000). Cross-Reactive Chemical Sensor Arrays. *Chem. Rev.*, 100(7):2595–2626.
- Amoore, J. E Hautala, E. (1983). Odor as an aid to chemical safety: odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. *J. Appl. Toxicol.*, 3(6):272–290.
- Angelidaki, I; Ellegaard, L; Ahring, B. (1999). A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotechnol. Bioeng.*, 63(3):363–72.
- Arshak, K; Moore, E; Lyons, G; Harris, J; Clifford, S. (2004). A review of gas sensors employed in electronic nose applications. *Sens. Rev.*, 24(2):181–198.
- Barrera, E. L; Spanjers, H; Solon, K; Amerlinck, Y; Nopens, I; Dewulf, J. (2014). Modeling the anaerobic digestion of cane-molasses vinasse: extension of the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) with sulfate reduction for a very high strength and sulfate rich wastewater. *Water Res.*, 71:42–54.
- Batstone, D. J; Keller, J; Angelidaki, I; Kalyuzhnyi, S. V; Pavlostathis, S. G; Rozzi, A; Sanders, W. T. M; Siegrist, H; Vavilin, V. a. (2002). The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Water Sci. Technol.*, 45(10):65–73.
- Batstone, D. J; Pind, P. F; Angelidaki, I. (2003). Kinetics of thermophilic, anaerobic oxidation of straight and branched chain butyrate and valerate. *Biotechnol. Bioeng.*, 84(2):195–204.
- Benedetti, L; Meirlaen, J; Vanrolleghem, P. A. (2004). Model connectors for integrated simulations of urban wastewater systems. *Sewer Networks and Processes within Urban Water Systems*, 1.

- Bentley, R Chasteen, T. G. (2004). Environmental VOSCs—formation and degradation of dimethyl sulfide, methanethiol and related materials. *Chemosphere*, 55(3):291–317.
- Bernard, O; Hadj-Sadok, Z; Dochain, D; Genovesi, A; Steyer, J. P. (2001). Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process. *Biotechnol. Bioeng.*, 75(4):424–38.
- Bowman, C. (2009). Moving from mm5 to wrf. Acceso: Enero 2013. <http://yosemite.epa.gov/R10/airpage.nsf/smoke/091meeting>. *Regional Smoke Management Meeting*.
- Brun, R Reichert, P. (2001). Practical identifiability analysis of large environmental simulation. *Water Resour. Res.*, 37(4):1015–1030.
- Buck, L Axel, R. (1991). A novel multigene family may encode odorant receptors: a molecular basis for odor recognition. *Cell*, 65(1):175–187.
- Capelli, L; Sironi, S; Del Rosso, R; Céntola, P. (2009). Predicting odour emissions from wastewater treatment plants by means of odour emission factors. *Water Res.*, 43(7): 1977–85.
- Capelli, L; Sironi, S; Del Rosso, R; Céntola, P; Rossi, A; Austeri, C. (2011). Odour impact assessment in urban areas: case study of the city of Terni. *Procedia Environ. Sci.*, 4: 151–157.
- Capelli, L; Sironi, S; Del Rosso, R; Guillot, J.-M. (2013). Measuring odours in the environment vs. dispersion modelling: A review. *Atmos. Environ.*, 79:731–743.
- Capelli, L; Sironi, S; Rosso, R. D. (2014). Odour Emission Factors : Fundamental Tools for Air Quality Management. *Chem. Eng. Trans.*, 40:193–198.
- Carrera-Chapela, F; Donoso-Bravo, A; Souto, J. A; Ruiz-Filippi, G. (2014). Modeling the Odor Generation in WWTP: An Integrated Approach Review. *Water, Air, Soil Pollut.*, 225(6):1–15.
- Carrera-Chapela, F; Donoso-Bravo, A; Jeison, D; Díaz, I; Gonzalez, J. A; Ruiz-Filippi, G. (2016). Development, identification and validation of a mathematical model of anaerobic digestion of sewage sludge focusing on H₂S formation and transfer. *Biochem. Eng. J.*, 112:13–19.
- Challenger, F. (1959). *Aspects of the organic chemistry sulfur*, Academic Press, New York.
- Chen, Y; Cheng, J. J; Creamer, K. S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresour. Technol.*, 99(10):4044–64.
- De Melo Lisboa, H; Guillot, J.-M; Fanlo, J.-L; Le Cloirec, P. (2006). Dispersion of odorous gases in the atmosphere - Part I: Modeling approaches to the phenomenon. *Sci. Total Environ.*, 361(1-3):220–8.

- Díaz, I; Pérez, S. I; Ferrero, E. M; Fdz-Polanco, M. (2011). Effect of oxygen dosing point and mixing on the microaerobic removal of hydrogen sulphide in sludge digesters. *Bioresour. Technol.*, 102(4):3768–75.
- Donoso-Bravo, A; Retamal, C; Carballa, M; Ruiz-Filippi, G; Chamy, R. (2009). Influence of temperature on the hydrolysis, acidogenesis and methanogenesis in mesophilic anaerobic digestion: parameter identification and modeling application. *Water Sci. Technol.*, 60(1):9–17.
- Donoso-Bravo, A; Mailier, J; Martin, C; Rodríguez, J; Aceves-Lara, C. A; Vande Wouwer, A; Wouwer, A. V; Vande Wouwer, A. (2011). Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: a review. *Water Res.*, 45(17):5347–64.
- Du, W Parker, W. (2012). Modeling volatile organic sulfur compounds in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of methionine. *Water Res.*, 46(2):539–46.
- Eaton, A; Clesceri, L; Greenberg, A; Franson, M. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, American Public Health Association, Washington, DC.
- Fedorovich, V; Lens, P; Kalyuzhnyi, S. (2003). Extension of Anaerobic Digestion Model No. 1 with processes of sulfate reduction. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 109(1-3):33–45.
- Ferreira, V. (2012). Revisiting psychophysical work on the quantitative and qualitative odour properties of simple odour mixtures: a flavour chemistry view. Part 1: intensity and detectability. A review. *Flavour Fragr. J.*, 27(2):124–140.
- Flores-Alsina, X; Corominas, L; Snip, L; Vanrolleghem, P. a. (2011). Including greenhouse gas emissions during benchmarking of wastewater treatment plant control strategies. *Water Res.*, 45(16):4700–10.
- Galicia, Augas. Saneamento e depuración. Acceso: Septiembre 2016. <http://augasdegalicia.xunta.gal>
- Girard, S; Mallet, V; Korsakissok, I; Mathieu, A. (2016). Emulation and sobol' sensitivity analysis of an atmospheric dispersion model applied to the fukushima nuclear accident. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121(7):3484–3496.
- Giuliani, S; Zarra, T; Naddeo, V; Belgiorno, V. (2014). A novel tool for odor emission assessment in wastewater treatment plant. *Desalin. Water Treat.*, 55:1–6.
- Gostelow, P Parsons, S. A. (2000). Sewage treatment works odour measurement. *Water Sci. Technol.*, 41(6):33–40.
- Gostelow, P; Parsons, S. A; Stuetz, R. M. (2001). Review paper odour measurements for sewage treatment. *Water Res.*, 35(3):579–597.
- Hayes, E. T; Curran, T. P; Dodd, V. a. (2006). A dispersion modelling approach to determine the odour impact of intensive poultry production units in Ireland. *Bioresour. Technol.*, 97(15):1773–9.

- Henze, M; Jr, C. P. L. G; Gujer, W; Marais, G; Matsuo, T. (1987). Abbreviated report: a general model for single-sludge wastewater treatment systems. *Water Res.*, 21(5): 505–515.
- Henze, M; Gujer, W; Mino, T; Matsuo, T; Wentzel, M; Marais, G; Van Loosdrecht, M. (1999). Activated sludge model no.2d, asm2d. *Water Sci. Technol.*, 39(1):165–182.
- Herman, J. Acceso: 17 Marzo 2016. <https://github.com/jdherman/SALib>.
- Hobson, J. (1995). The odour potential: a new tool for odour management. *Water Environmental Journal*, 9(5):458–463.
- Holmes, N Morawska, L. (2006). A review of dispersion modelling and its application to the dispersion of particles: An overview of different dispersion models available. *Atmos. Environ.*, 40(30):5902–5928.
- Hu, W; Xie, J; Chau, H. W; Si, B. C. (2015). Evaluation of parameter uncertainties in nonlinear regression using Microsoft Excel Spreadsheet. *Environ. Syst. Res.*, 4(1):4.
- Jacobson, M. *Fundamentals of Atmospheric Modeling*, 2005. Cambridge University Press, 2nd edition.
- Jeon, E. C; Son, H. K; Sa, J. H. (2009). Emission characteristics and factors of selected odorous compounds at a wastewater treatment plant. *Sensors*, 9(1):311–26.
- Kalantar, J; Howell, S; Talley, N. (2002). Prevalence of faecal incontinence and associated risk factors an underdiagnosed problem in the australian community? *Med J Aust*, 176 (2):54–57.
- Kalyuzhnyi, S; Fedorovich, V; Lens, P; Hulshoff Pol, L; Lettinga, G. (1998). Mathematical modelling as a tool to study population dynamics between sulfate reducing and methanogenic bacteria. *Biodegradation*, 9(3-4):187–99.
- Khanal, S. K; Chen, W.-H; Li, L; Sung, S. (2004). Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(11): 1123 – 1131.
- Kukkonen, J; Olsson, T; Schultz, D. M; Baklanov, a; Klein, T; Miranda, a. I; Monteiro, a; Hirtl, M; Tarvainen, V; Boy, M; Peuch, V.-H; Poupkou, a; Kioutsioukis, I; Finardi, S; Sofiev, M; Sokhi, R; Lehtinen, K. E. J; Karatzas, K; San Jose, R; Astitha, M; Kallos, G; Schaap, M; Reimer, E; Jakobs, H; Eben, K. (2012). A review of operational, regional-scale, chemical weather forecasting models in Europe. *Atmos. Chem. Phys.*, 12(1): 1–87.
- Lacey, R. E; Mukhtar, S; Carey, J. B; Ullman, J. L. (2004). A Review of Literature Concerning Odors , Ammonia , and Dust from Broiler Production Facilities : 1 . Odor Concentrations and Emissions. *J. Appl. Poult. Res.*, 13:500–508.
- Laing, D. G; Eddy, A; Best, D. J. (1994). Perceptual characteristics of binary, trinary, and quaternary odor mixtures consisting of unpleasant constituents. *Physiol. Behav.*, 56(1):81–93.

- Lebrero, R; Bouchy, L; Stuetz, R; Muñoz, R. (2011). Odor Assessment and Management in Wastewater Treatment Plants: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 41(10): 915–950.
- Lebrero, R; Rangel, M. G. L; Muñoz, R. (2013). Characterization and biofiltration of a real odorous emission from wastewater treatment plant sludge. *J. Environ. Manage.*, 116:50–7.
- Lehtinen, J Veijanen, A. (2010). Odour Monitoring by Combined TD–GC–MS–Sniff Technique and Dynamic Olfactometry at the Wastewater Treatment Plant of Low H₂S Concentration. *Water, Air, Soil Pollut.*, 218(1-4):185–196.
- Li, B Stenstrom, M. K. (2014). Dynamic one-dimensional modeling of secondary settling tanks and design impacts of sizing decisions. *Water Res.*, 50:160–70.
- Liu, W; Bao, J; Zou, K; Li, C; Xu, Y; Wang, L. (2010). Dynamic olfactometer used as a professional “nose”. *2010 IEEE Int. Conf. Robot. Biomimetics*, 1327–1330.
- Maïzi, A; Dhaouadi, H; Bournot, P; Mhiri, H. (2010). CFD prediction of odorous compound dispersion: Case study examining a full scale waste water treatment plant. *Biosyst. Eng.*, 106(1):68–78.
- Mantovani, A; Artoni, R; Barausse, A; Palmeri, L; Pittarello, A; Benzo, M. (2010). Modeling odour dispersion from composting plants: Comparison with Electronic Nose measurements. *Chem. Eng. Trans.*, 23:297–302.
- Marsili-Libelli, S; Guerrizio, S; Checchi, N. (2003). Confidence regions of estimated parameters for ecological systems. *Ecol. Modell.*, 165(2-3):127–146.
- Meri, J; Kreim, V; Guillot, J.M; Costa, N; Jr, R; Melo, L; Sá, D; John, N. (2012). An experimental determination of the H₂S overall mass transfer coefficient from quiescent surfaces at wastewater treatment plants. *Atmos. Environ.*, 60:18–24.
- Ministerio de Medio Ambiente de Chile. (2014). *Estrategia para la Gestión de Olores 2014-2017*,
- Muezzinoglu, A. (2003). A study of volatile organic sulfur emissions causing urban odors. *Chemosphere*, 51(4):245–52.
- Muñoz, R; Sivret, E. C; Parcsi, G; Lebrero, R; Wang, X; Suffet, I. H. M; Stuetz, R. M; Mun, R. (2010). Monitoring techniques for odour abatement assessment. *Water Res.*, 44(18):5129–49.
- NSWEPA. (2001). *Approved methods for the modelling and assessment of air pollutants in new south wales*, Department of Environment and Conservation. Sidney, New South Wales.
- Parker, W Wu, G.-H. (2006). Modifying ADM1 to include formation and emission of odourants. *Water Sci. Technol.*, 54(4):111.

- Perez, A; Cortina, J; Palacios, A; Gullon, M; Lazarova, V; Bouchy, L. (2012). Assessment of the odour footprint of an underground wwtp in Barcelona (Spain). *Chemical Engineering Research and Design*, 23:201–206.
- Persaud, K; Dodd, G. (1982). Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. *Nature*, 299(5881):352–355.
- Peu, P; Picard, S; Diara, A; Girault, R; Béline, F; Bridoux, G; Dabert, P. (2012). Prediction of hydrogen sulphide production during anaerobic digestion of organic substrates. *Bioresour. Technol.*, 121:419–24.
- Pinheiro, C; Rodrigues, C. M; Schäfer, T; Crespo, J. G. (2002). Monitoring the aroma production during wine-must fermentation with an electronic nose. *Biotechnol. Bioeng.*, 77(6):632–40.
- Piringer, M; Schauburger, G; Petz, E; Knauder, W. (2012). Comparison of two peak-to-mean approaches for use in odour dispersion models. *Water Sci. Technol.*, 66(7): 1498–1501.
- Ramirez, I; Mottet, A; Carrère, H; Délérès, S; Vedrenne, F; Steyer, J. P. (2009). Modified ADM1 disintegration/hydrolysis structures for modeling batch thermophilic anaerobic digestion of thermally pretreated waste activated sludge. *Water Res.*, 43(14):3479–92.
- Romain, A. C; Nicolas, J; Cobut, P; Delva, J; Nicks, B; Philippe, F.-X. (2013). Continuous odour measurement from fattening pig units. *Atmos. Environ.*, 77:935–942.
- Ruano, M. V; Serralta, J; Ribes, J; Garcia-Usach, F; Bouzas, A; Barat, R; Seco, A; Ferrer, J. (2011). Application of the general model 'biological nutrient removal model no. 1' to upgrade two full-scale WWTPs. *Environ. Technol.*, 33(7-9):1005–12.
- Saltelli, A; Annoni, P; Azzini, I; Campolongo, F; Ratto, M; Tarantola, S. (2010). Variance based sensitivity analysis of model output. Design and estimator for the total sensitivity index. *Comput. Phys. Commun.*, 181(2):259–270.
- Sander, R. (2015). Compilation of henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(8):4399–4981.
- Schauburger, G; Schmitzer, R; Kamp, M; Sowa, A; Koch, R; Eckhof, W; Eichler, F; Grimm, E; Kypke, J; Hartung, E. (2012). Empirical model derived from dispersion calculations to determine separation distances between livestock buildings and residential areas to avoid odour nuisance. *Atmos. Environ.*, 46:508–515.
- Schauburger, G; Piringer, M; Baumann-Stanzer, K; Knauder, W; Petz, E. (2013). Use of a Monte Carlo technique to complete a fragmented set of H₂S emission rates from a wastewater treatment plant. *J. Hazard. Mater.*, 263:694–701.
- Scire, J; Strimaitis, D; Yamartino, R. (1998). *A user's guide for calpuff dispersion model (version 5)*, Earth Tech. Inc. Concord, MA.
- Seco, a; Ribes, J; Serralta, J; Ferrer, J. (2004). Biological nutrient removal model No.1 (BNRM1). *Water Sci. Technol.*, 50(6):69–78.

- Sharma, K. R; Yuan, Z; de Haas, D; Hamilton, G; Corrie, S; Keller, J. (2008). Dynamics and dynamic modelling of H₂S production in sewer systems. *Water Res.*, 42(10-11): 2527–38.
- Sheridan, B. (2004). A dispersion modelling approach to determining the odour impact of intensive pig production units in Ireland. *Bioresour. Technol.*, 91(2):145–152.
- Simms, K. L; Wilkinson, S; Bethan, S. (2000). Odour nuisance and dispersion modelling: an objective approach to a very subjective problem, *Water Sci. Technol.*, 41(6):89–96.
- Sironi, S; Capelli, L; Centola, P; Delrosso, R; Ilgrande, M. (2006). Odour emission factors for the prediction of odour emissions from plants for the mechanical and biological treatment of MSW. *Atmos. Environ.*, 40(39):7632–7643.
- Smet, E; Van Langenhove, H; De Bo, I. (1999). The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste. *Atmos. Environ.*, 33(8):1295–1303.
- Souto, J. A; Pérez-Muñuzuri, V; DeCastro, M; Souto, M. J; Casares, J. J; Lucas, T; Un, R. E. Z. (1998). Forecasting and Diagnostic Analysis of Plume Transport around a Power Plant. *J. Appl. Meteorol.*, 37(10):1068–1083.
- Souto, M. J. (1999). Validación de modelos meteorológicos (hidrostático y no hidrostático) acoplados a un modelo lagrangiano de partículas en el entorno de la C.T. As Pontes. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela. 148 p.
- Stellacci, P; Liberti, L; Notarnicola, M; Haas, C. N. (2010). Hygienic sustainability of site location of wastewater treatment plants. *Desalination*, 253(1-3):51–56.
- Stuetz, R; Fenner, R; Engin, G. (1999). Assessment of odours from sewage treatment works by an electronic nose, H₂S analysis and olfactometry. *Water Res.*, 33(2):453–461.
- Takacs, I; Nolasco, G; Patryioand, D. (1991). A dynamic model of the clarification-thickening process. *Water Res.*, 25(10):1263–1271.
- Treybal, R. E. 1980. *Mass-Transfer Operations, 3rd Edition*. McGraw-Hill Book Company, 3rd edition. New York City , NY.
- Tsai, C. J; Chen, M. L; Ye, A. D; Chou, M. S; Shen, S. H; Mao, I. F. (2008). The relationship of odor concentration and the critical components emitted from food waste composting plants. *Atmos. Environ.*, 42(35):8246–8251.
- Turin, L; Gane, S; Georganakis, D; Maniati, K; Skoulakis, E. M. C. (2015). Plausibility of the vibrational theory of olfaction. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 112(25):E3154–E3154.
- USEPA. (1997). *Preferred and alternative methods for estimating air emissions from wastewater collection and treatment*, Technical Report. Eastern Research Group, Morrisville, North Carolina.
- USEPA. (2001). *Water9 software: User's guide*, Office of Air Quality Planning and Standards U. S. Environmental Protection Agency Research Triangle Park, NC.

- van Thriel, C; Schäper, M; Kiesswetter, E; Kleinbeck, S; Juran, S; Blaszkewicz, M; Fricke, H.-H; Altmann, L; Berresheim, H; Brüning, T. (2006). From chemosensory thresholds to whole body exposures-experimental approaches evaluating chemosensory effects of chemicals. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 79(4):308–21.
- Vavilin, V; Fernandez, B; Palatsi, J; Flotats, X. (2008). Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: an overview. *Waste Manag.*, 28(6):939–51.
- Vollertsen, J; Nielsen, A; Jensen, H; Hvitved-Jacobsen, T. (2008). Modeling the formation and fate of odorous substances in collection systems. *Water Environmental Research*, 80:118.126.
- Vosshall, L. B. (2015). Laying a controversial smell theory to rest. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 6525–6526.
- Walter, É; Pronzato, L. (1997). *Identification of parametric models from experimental data*. Masson ed. Paris, Francia.
- Wang, B; Sivret, E. C; Parcsi, G; Wang, X; Le, N. M; Kenny, S; Bustamante, H; Stuetz, R. M. (2014). Is H₂S a suitable process indicator for odour abatement performance of sewer odours? *Water Sci. Technol.*, 69(1):92–8.
- Wang, W; Shaw, W. J; Seiple, T. E; Rishel, J. P; Xie, Y. (2008). An Evaluation of a Diagnostic Wind Model (CALMET). *J. Appl. Meteorol. Climatol.*, 47(6):1739–1756.
- Young, M. N; Marcus, A. K; Rittmann, B. E. (2013). A Combined Activated Sludge Anaerobic Digestion Model (CASADM) to understand the role of anaerobic sludge recycling in wastewater treatment plant performance. *Bioresour. Technol.*, 136:196–204.
- Zarra, T; Naddeo, V; Belgiorno, V; Reiser, M; Kranert, M. (2009). Instrumental characterization of odour: a combination of olfactory and analytical methods. *Water Sci. Technol.*, 59(8):1603–9.
- Zhou, M; Gong, J; Yang, C; Pu, W. (2013). Simulation of the performance of aerobic granular sludge sbr using modified asm3 model. *Bioresource Technology*, 127:473–481.

A

**Modeling the odor generation in WWTP: an
integrated approach review**

<http://link.springer.com/article/10.1007/s11270-014-1932-y>

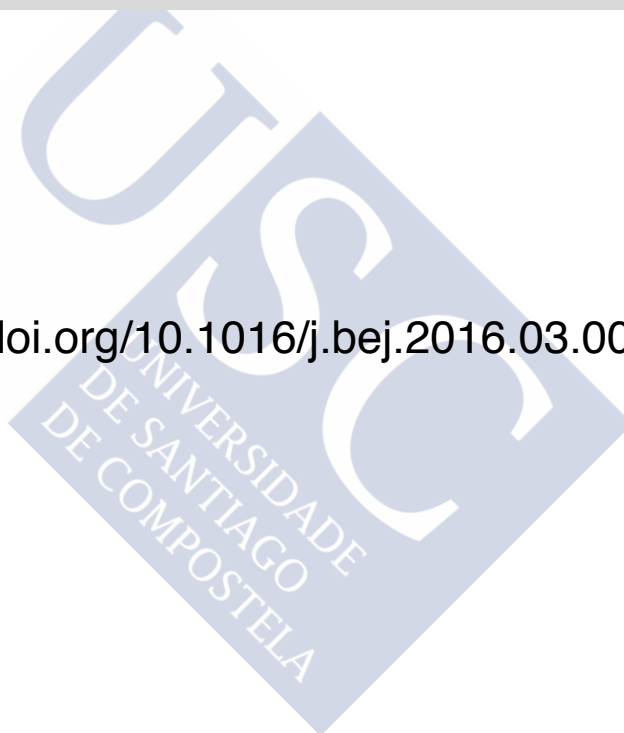




B

Development, identification and validation of a mathematical model of anaerobic digestion of sewage sludge focusing on H_2S formation and transfer

<http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2016.03.008>





C

**Air emissions from a sludge thickener: dynamic data
for air quality models**

<http://www.aidic.it/cet/16/54/026.pdf>





